


22102081723

Zur Erkenntnis der Kolloide

Über irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie

Von

Richard Zsigmondy

Mit 6 Textfiguren und 4 Tafeln

Unveränderter anastatischer Neudruck der Ausgabe von 1905



Jena
Verlag von Gustav Fischer
1919

Vorwort.

Ein Teil der in dem vorliegenden Buche mitgeteilten Ausführungen und Beobachtungen war ursprünglich für die Zeitschrift für physikalische Chemie bestimmt; die Tatsache aber, daß die von SIEDENTOPF und mir ausgearbeitete Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen das Interesse weiterer Kreise erregt hat, gab mir Veranlassung, die Resultate meiner ultramikroskopischen Untersuchungen von Flüssigkeiten und die dabei gesammelten Erfahrungen auch den Vertretern anderer Zweige der Wissenschaft leicht zugänglich zu machen, umsomehr, als die Beachtung derselben auch anderen Forschern, welche sich auf dem gleichen Gebiete betätigen wollen, von Nutzen sein kann. — Die Berechtigung zu diesem Schritt wird vielleicht auch damit begründet werden können, daß das Problem, das ich mir gestellt hatte, nicht nur für den Physiker und Chemiker sondern für jeden, der sich mit Naturwissenschaft befaßt, von Interesse sein dürfte.

Es sollte an einer Reihe von Beispielen dargetan werden, wie durch zunehmende Zerteilung eines festen Körpers — des metallischen Goldes — sich die Eigenschaften desselben ändern, und zwar sollte die Zerteilung des Körpers so weit als tunlich fortgesetzt werden, womöglich bis zu molekularen Dimensionen; ebenso sollten Größe und Verhalten der in jenen Zerteilungen enthaltenen Einzelteilchen soweit als möglich auf das Genaueste ermittelt werden.

Wie man aus den folgenden Abschnitten erfahren wird, hängt das genannte Problem mit der Frage nach der Natur der kolloidalen Lösungen innig zusammen, und die letztere bildet auch den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung.

Wie wenig unsere Erkenntnis darin fortgeschritten ist, beweisen die Diskussionen über die Frage, ob die kolloidalen Lösungen homogene oder heterogene Gebilde sind, und ob es kontinuierliche Übergänge von den kolloidalen zu den kristalloiden Lösungen gibt oder nicht. Da bei früheren Diskussionen die Bezeichnungen „Lösung" und „Suspension" häufig in nicht einheitlichem Sinne gebraucht worden sind, so schien es zur Klärung der Sachlage erforderlich, auf die Begriffe, welche mit diesen Ausdrücken verbunden werden, zunächst einzugehen.

Der Titel des Buches: „Zur Erkenntnis der Kolloide“ könnte zu der Vermutung führen, daß ich über den Bau der Hydrogele oder Gallerten nähere Auskunft erteilen könnte. Darüber sind nur in Kap. XX einige Bemerkungen eingeschaltet. Für die exakte Erforschung eines großen, umfangreichen Gebietes ist es aber immer der vorteilhafteste Weg, vom Einfachsten zum Komplizierten vorzudringen. In den Lösungen der Kolloide liegen nun viel einfachere Verhältnisse vor wie in den Gallerten; sie enthalten gewissermaßen die Bausteine, aus welchen die letzteren sich aufbauen, und überall wo wir vor der eintretenden Koagulation das Auftreten ultramikroskopischer Teilchen wahrnehmen, können wir annehmen, daß diese auch Bestandteile des Hydrogels bilden; erst wenn wir über ihre Beschaffenheit selbst näheren Aufschluß bekommen haben, wird die Theorie sich erfolgreich mit den der direkten Beobachtung unzugänglichen, feinsten Strukturen von Gallerten befassen können.

Aber auch die kleinen Teilchen in den Hydrosolen, welche ich eben mit Bausteinen verglichen habe, weisen eine solche Mannigfaltigkeit in Größe, Beschaffenheit und Verhalten auf, daß es auch hier für den ersten Anfang erforderlich ist, sich auf einen Fall zu beschränken, bei welchem die Verhältnisse besonders einfach liegen. Wie schon erwähnt, wurden dafür die Zerteilungen des metallischen Goldes gewählt. Die in ihnen enthaltenen, winzigen Goldteilchen sollen eingehend betrachtet werden, sowie ihre Entstehung und ihr Verhalten zu einander und zu den Teilchen anderer Kolloide. Unter Bezugnahme auf frühere Arbeiten soll gezeigt werden, daß sie sich durchaus nicht indifferent gegen andere Kolloide verhalten, und daß, wenn sie mit anderen Kolloiden in Beziehung treten, oft Produkte gebildet werden, die schon vielfach chemische Verbindungen vorgetäuscht haben.

Endlich sind noch eigene ultramikroskopische Beobachtungen verschiedener Hydrosole und diejenigen anderer Forscher, soweit sie bis jetzt publiziert sind, hier aufgenommen oder kurz besprochen.

Wer die Mannigfaltigkeit, welche diese einfachsten Verhältnisse bereits aufweisen, vor Augen hat, wird zur Überzeugung gelangen, daß wir bei der Erforschung der Kolloide vor einer großen, umfangreichen Wissenschaft stehen, zu deren Aufbau bis jetzt kaum die ersten Anfänge vorliegen.

Jena, im Mai 1905.

R. Zsigmondy.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Über Lösung und Homogenität. Der ältere, noch immer bestehende Begriff „Lösung“ stimmt nicht vollkommen überein mit demjenigen, welcher sich auf Grund der Verallgemeinerung der Gasgesetze herausgebildet hat.

Da durch den Gebrauch des Wortes „Lösung“ in verschiedenem Sinne schon wiederholt Mißverständnisse hervorgerufen wurden, so seien einige Worte über diesen Gegenstand gestattet.

Der Begriff „Lösung“ ist einer der vielen, deren Umfang früher gegeben ist als ihr Inhalt. Der ältere Begriff umfaßt nicht nur die Lösungen der Kristalloide, sondern auch sämtliche früher bekannte, kolloidale Lösungen; Graham zählt hierher u. A. die Lösungen von Eiweiss, Leim, Gummi, Eisenoxyd, Berliner Blau etc., Berzelius zählte zu den Lösungen die des Cassius'schen Purpurs auf Grund ihres homogenen Aussehens. — Man spricht allgemein von verdünnten, wässerigen Lösungen von Zinnchlorid, Eisenchlorid, obgleich diese Lösungen zum Teil hydrolytisch gespalten sind und einen Mangel an Homogenität aufweisen.

Als Beispiel einer älteren Definition des Begriffes „Lösung“ sei diejenige, welche sich in Fehling's Handwörterbuch der Chemie findet, angeführt:

„Als Lösung bezeichnet man die gleichmäßige Verteilung eines Körpers in einer Flüssigkeit zu einer in allen Teilen homogenen und ebenfalls dem tropfbarflüssigen Zustande angehörenden Masse. Je nachdem der gelöste Körper fest, flüssig oder gasförmig ist, unterscheidet man als Lösung im engeren Sinne, Mischung und Absorption.“

Auch OSTWALD und NERNST definieren die Lösungen als homogene Gemenge[1]), physikalische Gemische[2]), homogene Phasen[3]). Es wird demnach auch heute noch die Homogenität als das wesentliche Merkmal der Lösungen angesehen.

Auf Grund der glänzenden Erfolge, welche die Verallgemeinerung der Gasgesetze durch VAN'T HOFF mit sich gebracht hat, ist es in der physikalischen Chemie allmählich Gebrauch geworden, als typische Eigenschaften der Lösungen diejenigen anzusehen, welche in ausgesprochenem Maße nur den Lösungen im engeren Sinne zukommen, d. h. solchen von der Beschaffenheit der kristalloiden Lösungen. Als charakteristische Merkmale der kristalloiden Lösungen sind zu erwähnen: Diffussionsvermögen, osmotischer Druck, Kristallisationsfähigkeit des gelösten Körpers aus übersättigten Lösungen (bei Lösungen fester Stoffe).

Es mußte naturgemäß von denjenigen Forschern, welche diese Merkmale als die wesentlichen, den Inhalt des Begriffes Lösung bestimmenden ansehen[4]), die Frage aufgeworfen werden, ob diejenigen Mischungen, welchen die genannten Merkmale ganz oder teilweise fehlen (die kolloidalen Lösungen oder Hydrosole), überhaupt zu den Lösungen zu rechnen seien[5]).

In die Definition sind die erwähnten Merkmale aber garnicht aufgenommen; die Definition bezeichnet als wesentliches Merkmal die Homogenität. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß die Streitfrage über die Natur der kolloidalen Lösungen, sich auf die Frage nach ihrer Homogenität oder Heterogenität zuge-

---

1) OSTWALD, Grundriß der allg. Chem., 2. Aufl., p. 119.

2) NERNST zählt die Lösungen zu den physikalischen Gemischen und definiert diese als in jedem Punkt physikalisch wie chemisch homogene Komplexe verschiedener Stoffe, Theoret. Chem., 3. Aufl., p. 99.

3) OSTWALD, Grundriß, 3. Aufl., p. 313.

4) Es scheint einigen Vertretern dieser Richtung entgangen zu sein, daß neben dem von ihnen angewandten Begriff Lösung noch ein anderer mit viel größerem Umfange existiert und ganz allgemein in Gebrauch ist; ich halte es daher für wenig förderlich, den Ausdruck „Lösung", wenn man von kolloidalen Lösungen spricht, unter Anführungszeichen zu setzen.

5) Nur nebenher sei erwähnt, daß die diesbezüglichen Untersuchungen zu dem Urteile geführt haben: die typischen kolloidalen Lösungen gehören nicht zu den Lösungen. Man erkennt leicht, daß dieses Urteil nicht viel mehr besagt, als: die typischen kolloidalen Lösungen gehören nicht zu den kristalloiden Lösungen, und daß damit keineswegs etwas wesentlich Neues ausgesprochen ist. Wohl aber haben die physikalisch-chemischen Untersuchungen der Kolloide zu äußerst wichtigen Resultaten geführt und ihre Erkenntnis ganz wesentlich gefördert.

spitzt hat. Gerade dieser Umstand hat zu einer wichtigen Bereicherung unserer Kenntnisse geführt. Wir müssen uns darum zunächst mit dem Begriffe Homogenität befassen.

In seinem Werke: „Die heterogenen Gleichgewichte", führt Bakhuis Roozeboom[1]) aus:

> „Wir nennen ein System homogen, wenn es in allen seinen mechanisch isolierbaren Teilen die gleiche chemische Zusammensetzung und dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften hat. Diese Homogenität besteht also in bezug auf die Zusammensetzung bei guter Durchmischung in einem Gase oder einer Flüssigkeit nur wegen der Kleinheit der Moleküle und der Grobheit unserer Beobachtungsmittel."

Ein Mittel, kleine Teilchen von der Größe der Kristalloidmoleküle der direkten Beobachtung zugänglich zu machen, gibt es bis jetzt nicht. Wohl aber haben wir in dem Faraday-Tyndall'schen Lichtkegel ein Mittel, um das Vorhandensein von sehr kleinen Trennungsflächen mit Hilfe des Nicol'schen Prismas und damit von Teilchen außerordentlich kleiner Größe auf indirektem Wege nachzuweisen. Die Tyndall'sche Methode ist die empfindlichste zum Nachweis einer optischen Inhomogenität, wie schon Bredig[2]) hervorgehoben hat. Mit ihrer Hilfe kann man, wie wir sehen werden, kleinere Substanzmengen nachweisen als vermittelst der Spektralanalyse, aber gerade wegen dieser enormen Empfindlichkeit dürfen auf Grund ihrer Ergebnisse nur mit äußerster Vorsicht Schlüsse auf die Natur der geprüften Lösungen gezogen werden.

Darauf habe ich schon vor mehreren Jahren hingewiesen[3]); neuerdings wird ein ähnlicher Standpunkt von Konowalow[4]) vertreten, der der Tyndall'schen Methode wegen ihrer enormen Empfindlichkeit jede Beweiskraft abspricht, und die Lösungen im kritischen Gebiete, sowie die kolloidalen Lösungen, als homogene Lösungen ansieht, die ihre Inhomogenität einer partiellen Ausscheidung des im übrigen homogen gelösten Körpers verdanken.

Konowalow vertritt demnach die Anschauung, daß es homogene Lösungen gibt, bei welchen die Arbeit, die nötig ist, um

---

1) B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, 1. Heft, p. 9, Braunschweig, 1901.

2) Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901, p. 21.

3) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXXIII, p. 64.

4) Konowalow, Drude's Annal., Bd. X, p. 360—392, 1903 und Bd. XII, p. 1160—64, 1903.

Lösungsmittel und Gelöstes von einander zu trennen, einen im Vergleich zu Kristalloidlösungen verschwindend kleinen Betrag hat[1]).

Dieser Standpunkt deckt sich bis zu einem gewissen Grade mit demjenigen, welchen ich schon früher vertreten habe[2]). Auf Grund von Beobachtungen, auf welche wir zurückkommen werden, sah ich die optische Inhomogenität als zufälliges Merkmal der kolloidalen Lösungen an, welche ihre Lichtzerstreuung der Anwesenheit einer kleinen Menge von gröberen Teilchen verdanken, während ich die Hauptmenge des kolloidal gelösten Körpers für homogen gelöst hielt.

Im Laufe der vorliegenden Ausführungen wird aber gezeigt werden, daß die Bedeutung, welche Faraday, Picton und Linder, Spring, Bredig u. A. der optischen Inhomogenität der kolloidalen Lösungen zugeschrieben haben, wohl begründet ist. Es wird ferner der vermittelnde Standpunkt von Lobry de Bruyn eine Bestätigung finden, wonach Körperteilchen von der Größe der Stärkemoleküle in ihrer Gesamtmenge Licht von genügender Intensität abbeugen, daß dasselbe wahrgenommen werden kann.

Eine Weiterausbildung erhielt die Tyndall'sche Methode durch die von H. Siedentopf und mir ausgearbeitete Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen[3]). Mit ihrer Hilfe läßt sich leicht entscheiden, ob die nach der erstgenannten Methode erkannte Inhomogenität von größeren oder kleineren Teilchen herrührt; sie gibt auch innerhalb gewisser Grenzen Aufschluß über Größe und Farbe der Teilchen und darüber, ob sich dieselben in Ruhe oder in Bewegung befinden. Ja, selbst die obere Grenze der Größe von Einzelteilchen, welche nicht mehr sichtbar gemacht werden können, läßt sich nach dieser Methode feststellen, wenn man die Grenze der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen des in Frage stehenden Körpers vorher festgestellt hat.

---

1) Die Ursache der Opaleszenz in Flüssigkeiten ist nach Konowalow der „feinste Staub", welcher sich überall vorfindet. Die Bedingung aber, welche ihre außerordentliche Verstärkung im kritischen Gebiete und auch bei den kolloidalen Lösungen hervorruft, liegt in dem Umstande, daß hier der Dampfdruck und somit auch der osmotische Druck von der Zusammensetzung derselben fast unabhängig ist.

2) Zsigmondy, Liebigs Annal., Bd. CCCI, p. 53; Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXXIII, p. 64.

3) Siedentopf u. Zsigmondy, Drude's Anm. X, 1—39, 1903. Vergl. auch Kap. V.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen nach dieser Methode haben in Übereinstimmung mit früheren Mitteilungen[1]) ergeben, daß die optische Inhomogenität, welche bei Teilchengrößen von ca. 100 $\mu\mu$ als sehr auffällige Trübung zutage tritt, immer geringer wird, je kleiner die Teilchen werden; daß Flüssigkeiten, welche Teilchen von 20 $\mu\mu$ und darunter enthalten, bei gewöhnlichem Tageslichte klar[2]) erscheinen, und daß die nach TYNDALL nachweisbare, optische Inhomogenität in der Nähe von Dimensionen, welche die kinetische Gastheorie den Kristalloidmolekülen zuschreibt, noch nachweisbar ist, aber bei weiterer Zerteilung verschwindet.

Die Lösungen der Kristalloide müssen also, sofern sie nicht sehr große Moleküle[3]) enthalten, oder der Hydrolyse unter Kolloidbildung unterworfen sind[4]), mit dem Lichtkegel geprüft, optisch homogen erscheinen.

Wenn demnach die hypothetischen Moleküle der kristalloiden Körper von kleinerem Molekulargewicht sich wegen ihrer geringen Größe der direkten Beobachtung entziehen und unsere besten, gegenwärtig gebrauchten, optischen Hilfsmittel ihnen gegenüber machtlos sind: wenn also einige kristalloide Lösungen sich als optisch vollkommen homogen erweisen, so erhebt sich andrerseits die Frage, ob nicht der von der Molekulartheorie in jeder Lösung vorausgesetzte Mangel an Homogenität auf andere Weise nachgewiesen werden kann.

Ein Weg hierzu wäre gegeben durch Anwendung von Lichtquellen von höchster, spezifischer Intensität oder auch von ultraviolettem Licht zur Beleuchtung unter Verwendung der photographischen Platte zum Nachweise des abgebeugten Lichts.

Auch könnte man etwaige Dichteunterschiede, die dem direkten Nachweise sich entziehen, durch geeignete Ausnützung mechanischer Energie zu einer Trennung der Bestandteile verwenden.

In dieser Hinsicht dürfte eine kürzlich erschienene Arbeit von VAN CALCAR und LOBRY DE BRUYN von großem Interesse sein. Es

---

1) ZSIGMONDY, Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. VIII, p. 684—687, 1902; SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY, Drude's Annal., Bd. X, p. 30—39, 1903. H. SIEDENTOPF, Journ. Roy. Microscop., Soc., 573—578, 1903.

2) Diese Angaben beziehen sich auf Gold; bei anderen Körpern wird die auffällige Trübung schon viel früher verschwinden.

3) LOBRY DE BRUYN u. WOLFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas., Tome XXIII, p. 155, 1904.

4) SPRING, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, No. 4, p. 300—315, 1899.

ist den beiden niederländischen Forschern gelungen, durch Anwendung von Zentrifugalkraft in Salzlösungen (JK, KCyS etc.) beträchtliche Konzentrationsänderungen hervorzurufen, ja aus einer gesättigten Glaubersalzlösung $^3/_8$ des gelösten Salzes an der Peripherie des rotierenden Behälters zur Kristallisation zu bringen[1]. Van Calcar und Lobry de Bruyn sehen diese Tatsachen als einen neuen Beweis für die von letzterem Forscher und auch von Picton und Linder wiederholt betonte Kontinuität der Übergänge von kolloidalen zu kristalloiden Lösungen an. Auch mir erscheint durch diese Versuche der Beweis erbracht, daß auch die homogenen Lösungen der Kristalloide, nicht im strengen Sinne homogen sind, denn in einer Flüssigkeit, welche in allen Punkten physikalisch wie chemisch gleich zusammengesetzt ist, die also in jedem beliebig klein gedachten Raumelement das gleiche spezifische Gewicht hat, könnten solche Konzentrationsunterschiede auch durch die größte Rotationsgeschwindigkeit der Zentrifuge nicht hervorgebracht werden.

Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß nach Lord Rayleigh ein Teil des polarisierten, blauen Himmelslichts auf die Beugung des Sonnenlichts an den Molekülen der Atmosphäre zurückgeführt werden kann[2]. Es sind demnach Medien, welche in kleineren Räumen vollkommen homogen und optisch leer erscheinen, keineswegs notwendig optisch leer, sondern können eine Inhomogenität enthalten, welche erst bei Durchleuchtung von Schichtendicken gleich denen der Atmosphäre wahrnehmbar wird.

Kehren wir nach diesen Ausführungen zu der Definition der Lösungen zurück, so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Äußerungen anderer Forscher, daß, wenn man die Lösungen als homogene Verteilungen, Mischungen etc. erklärt, damit nicht gemeint sein kann, dieselben seien absolut homogene Gemische. Wollte man von einer Lösung eine so große Homogenität fordern, daß mit unseren schärfsten Mitteln keinerlei Inhomogenität darin nachweisbar ist, so würden nicht nur sämtliche kolloidale Lösungen, sondern auch diejenigen zahlreicher Kristalloide, z. B. Fuchsin, Eisenchlorid, Chromchlorid[3], von Saccharose und Raf-

---

1) v. Calcar u. Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays.-Bas., Tome XXIII, p. 218—223, 1904. Frühere Arbeiten auf diesem Gebiete sind von Th. des Coudres, Bredig, Colley u. Quincke ausgeführt worden.

2) Philos. Magaz. (5. sér., 1899, vol. XLVII, p. 375—384).

3) Spring, l. c. Picton u. Linder, Journ. Chem. Soc., Tome LXI, p. 114 bis 136.

finose[1]) und die Lösungen im kritischen Gebiete[2]) aus der Reihe der Lösungen ausgeschlossen[3]). Wir liefen somit Gefahr, das Bereich der Lösungen mit jeder Verschärfung unserer Untersuchungsmethoden von neuem einzuschränken. Dieser Gefahr kann man ohne weiteres entgehen, wenn man im Sinne des Sprachgebrauchs der Chemiker den Ausdruck „Lösung“ für diejenigen Zerteilungen beibehält, welche bei gewöhnlichem Tageslicht klar erscheinen, und die durch die gebräuchlichen, mechanischen Trennungsmittel (Filtrieren und Dekantieren) nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden können. In diesem Sinne soll das Wort Lösung auch hier gebraucht werden. Die Frage nach der Heterogenität kolloidaler Lösungen scheint sich mehr auf die Frage nach der Heterogenität der Lösungen überhaupt zuzuspitzen; unter diesem Gesichtspunkte könnte sie noch den Anstoß zu mancher Untersuchung von hervorragender Bedeutung geben.

Über Suspension und kolloidale Lösung. Während die meisten Chemiker unter Suspension ein grob mechanisches Gemenge verstehen, dessen fester oder halbfester Bestandteil sich durch Dekantieren und Filtrieren von der Flüssigkeit trennen läßt[4]), gingen einige Physiker, — z. B. FARADAY — viel weiter, indem sie die kleinsten Teilchen, die sich noch irgendwie auf optischem Wege, wenn auch nicht einzeln als solche, nachweisen ließen, als suspendierte bezeichneten. Sie gerieten dabei unbewußt weit in das Gebiet der kolloidalen Lösungen der Chemiker, Physiologen und Mediziner.

Während einige Forscher zwischen Suspensionen und Emulsionen unterschieden, je nachdem der zerteilte Körper fest oder flüssig ist, haben andere einen solchen Unterschied nicht gemacht. Nach QUINCKE[5]) enthalten Suspensionen feste oder flüssige Teilchen, Emulsionen dagegen nur flüssige oder auch mit einer dünnen, ölartigen Flüssigkeitsschicht bekleidete, feste, schwebende Teilchen.

1) LOBRY DE BRUYN u. WOLFF, Rec. Trav. chim. Pays.-Bas., Tome XXIII, p. 155, 1904.

2) KONOWALOW, loc. cit.

3) Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß es sich hier überall um polarisierte Zerstreuung handelt, nicht um Fluoreszenz.

4) Beispiele: suspendierte Zinnsäure, Tonerde etc.; suspendiertes Eisenoxyd im Gegensatz zu: kolloidal gelöster Zinnsäure, Tonerde; Lösungen von kolloidalem Eisenoxyd.

5) DRUDES Annal., Bd. IX, p. 1009 u. 1010, 1902.

Das Angeführte[1]) dürfte genügen, um zu zeigen, daß ein einheitlicher Begriff „Suspension“ nicht existiert, daß daher der häufig gebrauchte Satz, die kolloidalen Lösungen oder auch die kolloidalen Metalle seien Suspensionen[2]), in Anbetracht der Vieldeutigkeit des Wortes leicht zu Mißverständnissen führen kann, ja sogar von denjenigen, welche unter „Suspension“ nur die grobmechanischen verstehen, für unrichtig gehalten werden muß.

Ich glaube nun, daß jedem Mißverständnisse vorgebeugt werden könnte, wenn man in jenem Satze statt des Wortes Suspension das Wort Zerteilung anwenden würde. Gegen die Auffassung der kolloidalen Lösungen oder Hydrosole als weitgehende Zerteilungen wird wohl niemand etwas einzuwenden haben, umso weniger, als er keinerlei Annahmen enthält über den Aggregatzustand der zerteilten Materie, über die Kräfte, welche auf die Einzelteilchen einwirken, über die Art der Raumerfüllung derselben und ihre Größe und Begrenzung. Alle diese Fragen lassen sich durch allgemeine Sätze oder durch Hypothesen nicht beantworten, sondern müssen von Fall zu Fall auf Grund der Experimente entschieden werden, wie auch die Erforschung der Kolloide die Aufgabe einer neuen, umfangreichen Wissenschaft sein wird, zu der bereits vielversprechende Grundlagen gelegt worden sind.

Zur weiteren Charakterisierung der kolloidalen Lösungen und zur ungefähren Abgrenzung derselben gegen die Kristalloidlösungen würde am besten das von Graham herangezogene Kennzeichen in die Definition der Kolloidlösungen aufgenommen werden. Graham hat bekanntlich gezeigt, dass den kolloidalen Lösungen die Fähigkeit abgeht (oder nur in sehr kleinem Maße zukommt), durch Pergamentmembranen zu diffundieren[3]).

Zur ungefähren Abgrenzung gegen die grob mechanischen Suspensionen wäre erforderlich, die weitaus vollkommenere Mischung der Bestandteile und die größere Homogenität der kolloidalen

1) Nur nebenher sei noch die uns gegenwärtig höchst sonderbar erscheinende Hypothese von Lemery (Cours de chimie, Leyrden 1716) erwähnt, nach welcher die Lösung von Goldchlorid als eine Suspension von Goldteilchen aufgefaßt wird, die von den Spitzen des Königswassers getragen werden. (Vergl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem., 2. Aufl., Bd. II, 2, p. 5.)

2) Vgl. z. B. A. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. XXXVI, p. 340, 1903.

3) Man kann auch das von Bredig (Anorganische Fermente) betonte Kennzeichen „daß die Arbeit, welche nötig ist, um die Komponenten, also Lösungsmittel und Gelöstes, von einander zu trennen, einen im Vergleich zu Kristalloidlösungen auffallend kleinen Betrag hat“, der Definition zugrunde legen.

Lösungen gegenüber den ersteren hervorzuheben. Die Forderung, daß kolloidale Lösungen einen — wenn auch sehr geringen — osmotischen Druck aufweisen müssen, um zu den Lösungen gezählt werden zu können, erscheint mir unwesentlich, denn das Charakteristische der Hydrosole wird dadurch wenig beeinflußt, ob die Lösung noch meßbaren osmotischen Druck besitzt oder nicht.

Im Folgenden sollen nur die gröberen Zerteilungen fester Körper, z. B. die Aufschlämmungen feiner Pulver als Suspensionen bezeichnet werden. Feinere Zerteilungen, die nicht mehr absetzen, werden dagegen als kolloidale Lösungen bezeichnet, falls ihnen die übrigen wesentlichen Merkmale derselben zukommen.

I. Abgrenzung des Gebietes.

a) Abgrenzung gegen die kristalloiden Lösungen.

Schon von GRAHAM sind die wesentlichsten Merkmale, durch welche sich kolloidale Lösungen von den kristalloiden unterscheiden, angegeben worden. Nach ihm unterscheiden sich die kolloidalen Lösungen von denen der Kristalloide durch das geringere Diffusionsvermögen und die damit verbundene Unfähigkeit der Mehrzahl derselben, Pergamentmembranen oder Gallerten zu durchdringen. (Vergl. Kap. III.)

Sowohl von GRAHAM wie auch von anderen Forschern sind noch zahlreiche Unterscheidungsmerkmale hinzugefügt worden, und es gebührt insbesondere BREDIG[1]) das Verdienst, dieselben übersichtlich zusammengestellt und einige neue hinzugefügt zu haben.

Nach BREDIG kann man zur Unterscheidung zwischen Lösungen von Kristalloiden und von Kolloiden heranziehen: a) das Diffusionsvermögen; b) die Arbeit bei der Entfernung des Lösungsmittels; c) die elektrische Wanderung; d) die Koagulation; e) die Absorption; f) irreversible Zustandsänderungen und Hysteresis; g) Undurchlässigkeit für andere Kolloide; h) optische Inhomogenität; i) elektrische Herstellung von Solen.

Diese kurze Zusammenstellung läßt erkennen, daß eine nicht geringe Anzahl von Unterscheidungsmerkmalen zwischen kristalloiden und kolloidalen Lösungen existiert. Trotzdem gelingt es nicht, eine scharfe Grenze ausfindig zu machen, denn es gibt zahlreiche Übergänge zwischen beiden Arten von Lösungen.

---

1) Anorganische Fermente, l. c. p. 10—21.

b) Abgrenzung gegen die Suspensionen.

Weniger Beachtung ist bisher den Merkmalen geschenkt worden, welche gestatten, die kolloidalen Lösungen von den eigentlichen Suspensionen zu unterscheiden; es seien darum auch über diesen Gegenstand einige Worte eingeschaltet.

Man kann mir entgegenhalten, daß die Unterschiede zwischen eigentlichen Suspensionen, also Aufschlämmungen von gepulverten Substanzen wie Quarz, Stärkemehl, Metallstaub, Bakteriensuspensionen etc., und den klaren, kolloidalen Lösungen so auffällig seien, daß man kein Wort darüber zu verlieren brauche. Trotz dieses Bedenkens halte ich es nicht für überflüssig, einiges über den Gegenstand auszuführen, weil auch hier zahlreiche Übergangsformen existieren, die so allmählich von einem Gebiet in das andere hinüberleiten, daß dem Beobachter, welcher nur die Übergangsformen ins Auge faßt, leicht die bemerkenswerte Verschiedenheit zwischen den typischen Vertretern der beiden Gruppen entgehen kann.

1. Zunächst sind auffällig die enormen räumlichen Größenunterschiede zwischen den in Hydrosolen enthaltenen Teilchen und denjenigen, welche sich in echten Suspensionen vorfinden. Ein Blick auf die Tafel III Kap. XIV. wird diese Unterschiede überzeugender als alle Worte veranschaulichen.

Als weitere Unterscheidungsmerkmale können u. a. herangezogen werden die bei den Kolloiden auftretenden:

2. Irreversiblen Zustandsänderungen,
3. Änderungen der Gesamtenergie des Systems beim Koagulieren; ferner:
4. die Absorption der zerteilten Materie durch poröse Körper wie Kohle;
5. die Fähigkeit der Kolloide, untereinander Reaktionen einzugehen, die den chemischen täuschend ähnlich sind etc.

Es sei, um einem eventuellen Mißverständnisse vorzubeugen, gleich erwähnt, daß die Mehrzahl der hier angeführten Unterschiede zwischen Hydrosol und Suspension zum Teil von dem Grade der Zerteilung der Materie abhängig sind und daher unbedeutende Beträge annehmen können, wenn man Glieder der Zerteilungsreihe mit einander vergleicht, welche einander nahestehen; sie werden aber enorm groß, wenn man typische Vertreter der echten Suspen-

sionen mit typischen Vertretern der kolloidalen Lösungen vergleicht. Diese Unterschiede rechtfertigen auch die bei Chemikern, Physiologen und Medizinern längst getroffene Einteilung in kolloidale Lösungen und Suspensionen.

Es seien zunächst nur die unter 2 und 3 angeführten Verschiedenheiten besprochen.

Mit einem geringen Aufwande von mechanischer Energie vermag man feine Pulver eines praktisch unlöslichen Körpers zu einer Suspension aufzuschlämmen. Überläßt man diese sich selbst, so bewirkt die Schwerkraft eine Trennung des Pulvers von der Hauptmenge der Flüssigkeit. Das abgesetzte Pulver kann wieder aufgeschlämmt und abermals sedimentiert werden. Dieser Prozeß kann beliebig oft wiederholt werden, ohne daß an dem Pulver irgend etwas geändert würde, als daß die Abstände seiner Einzelteilchen einmal groß — im Zustande der Aufschlämmung — ein andermal klein sind — wenn das Pulver abgesetzt hat.

Hinzufügen von Elektrolyten bewirkt bei gröberen Suspensionen keine wesentliche Änderung an den Vorgängen; davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Suspension von Kartoffelstärke oder von Quarz von 0,06 mm Korngröße und darüber einmal in reinem Wasser, das andere Mal in verdünnter Kochsalzlösung absetzen läßt. Feinere Suspensionen wie Tontrübungen werden ja durch Elektrolytzusätze ähnlich wie kolloidale Lösungen ausgefällt, aber auch hier gelingt es, wie wir sehen werden, charakteristische Unterschiede ausfindig zu machen.

Trennt man das suspendierte Pulver durch Eintrocknen vollständig von dem Wasser, in welchem es zerteilt war, so kann auch dann noch durch Aufschlämmen die ursprüngliche Zerteilung wieder hergestellt werden, vorausgesetzt, daß gewisse Kolloide, welche ein Verkleben der Einzelteilchen bewirken würden, ferngehalten werden.

Versucht man aber ein kolloidales Metall, z. B. Gold, wenn es rein ist, d. h. frei von anderen Kolloiden, von dem Medium, in dem es zerteilt ist, zu trennen, was durch Eindampfen der Flüssigkeit oder durch Hinzufügen von Elektrolyten leicht bewirkt werden kann, so erleidet dasselbe eine irreversible Zustandsänderung, es koaguliert, wie man diese Änderung bezeichnend genannt hat. Das Metall verliert dabei vollständig seine Fähigkeit, sich durch Schütteln oder Aufschlämmen in den ursprünglichen Zustand zerteilen zu lassen, und mit dem Koagulieren sind tiefgreifende Veränderungen

seiner Beziehungen zu den Lichtwellen verknüpft, die sich in Veränderung der Farbe, der Polarisation etc. kundgeben[1]).

Über die Vorgänge, die sich bei der Koagulation abspielen, wissen wir mit Bestimmtheit nur das eine, daß dabei zahlreiche, kleine submikroskopische[2]) Teilchen, die ich α-Teilchen nennen will, sich zu einem größeren, aber auch submikroskopischen Teilchen (β-Teilchen) vereinigen. Die Analogie mit der von vielen Forschern[3]) eingehender studierten Flockenbildung in feineren Suspensionen berechtigt zu der Vorstellung, daß die submikroskopischen β-Goldteilchen ähnlich wie in den Flocken von Kaolin, Ton etc. zusammengelagert sind; aber man vergleiche, um vor allzuweit gehenden Analogieschlüssen bewahrt zu werden, die Größenverhältnisse, welche in den Tafeln III und IV, Kapitel XIV gegeben sind. Man stelle sich Flocken aus den in Tafel III dargestellten Tonteilchen oder aus Milzbrandbazillen vor und vergleiche dieselben mit den hypothetischen Flocken aus den (bei 10000facher Vergrößerung) als winzige Pünktchen erscheinenden Goldteilchen, um zu erkennen, daß hier gewaltige Unterschiede bestehen. Es ist sofort zu ersehen, daß die α-Goldteilchen in einer solchen „Goldflocke" viel dichter beisammenliegen müssen als die Kaolinteilchen in einer Tonflocke, und daß Anziehungskräfte, welche zwischen den kleinsten Körperteilchen gedacht werden müssen (Kohäsionskräfte), hier einen viel wirksameren Zusammenschluß der α-Teilchen bewirken werden als bei den gewöhnlichen Flocken aus gröberem Material.

Aber auch ohne diese Vorstellung, indem wir uns nur an das grobe Experiment halten, können wir leicht den charakteristischen Unterschied zwischen Ausflockung von feineren Tonteilchen und dem Koagulieren kolloidaler Metalle feststellen.

Wie Ch. Schlösing schon 1870 gezeigt hat[4]), lassen sich die durch Kalk- oder Magnesiasalze gefällten Tonträbungen leicht wieder in Wasser suspendieren und aus dieser Suspension durch Salzzusatz von neuem ausflocken[5]). Im Gegensatz dazu gelingt es nicht, koaguliertes, kolloidales Gold durch Aufschlämmen in reinem

---

1) Der Unterschied zwischen Suspensionen und irreversiblen, kolloidalen Systemen ist schon von Hardy erkannt, wenn auch nicht scharf charakterisiert worden.

2) Definition s. Kap. V.

3) Vgl. z. B. Barus u. Schneider, Zeitschr. physik. Chem., Bd. VIII, p. 278, 1891; Quincke, Drudes Annal., Bd. VII, p. 59, 1902; Bodländer, Gött. Nachr. 1893.

4) Ch. Schlösing, Compt. rend., Tome LXX, p. 1345, 1870.

5) Zuweilen wird diese Ausflockung fälschlich als Koagulation bezeichnet.

Wasser wieder zu einer kolloidalen Goldlösung zu zerteilen, auch wenn man vorher alle Salzlösung weggewaschen hat. Man erhält stets nur eine Suspension von β-Goldteilchen, die bald wieder ihren Goldgehalt fallen läßt.

Um β-Gold in α-Gold zu verwandeln, bedarf es der Hinzuführung von chemischer oder elektrischer Energie z. B. durch Auflösen in Königswasser und Reduktion der Goldchloridlösung zu kolloidalem Golde oder durch elektrische Zerstäubung nach Bredig's Verfahren.

Mit der Koagulation ist endlich auch eine zuweilen bedeutende Änderung der Gesamtenergie des Systems verknüpft, die sich bekanntlich im Kalorimeter direkt bestimmen läßt. So fand Prange (Kap. III), daß 1 g kolloidales Silber beim Fällen mit Ammoniumnitrat 250,98, bezw. 126,73 cal. entwickelt, je nachdem es aus einer verdünnten oder konzentrierten Lösung gefällt wird. Pro Grammatom Ag werden demnach 27 100 bezw. 13700 cal. frei. Dabei ist der gewöhnliche, metallische Zustand noch nicht erreicht. Beim Überführen des Hydrogels in das Metall (mittelst H_2SO_4) werden noch weitere Wärmemengen entbunden. Prange beobachtete 60 cal. für 1 gr Ag.

Schon Barus und Schneider haben diese Beobachtung Pranges einer Diskussion unterworfen; sie sagen:

„In seinem Versuche über das kolloidale Silber fand Prange, daß beim Übergang des nahezu festen Kolloids in normales Silber ca. 60 cal. frei wurden. Prange deutet dies als Folge der Umwandlung des kolloidalen in normales Silber. Es läßt sich aber auch auf folgende Weise eine Erklärung der Wärmeabgabe geben; denn es wird jedenfalls bei der Überführung einer bereits in feiner Verteilung existierenden Silbermasse (normales Silber) in eine noch beträchtlich weiter zerkleinerte (Kolloid) ein Arbeitsaufwand und daher ein Wärmeverbrauch notwendig sein. Umgekehrt gewinnt man bei dem Übergange des kolloidalen Silbers in den aus größeren Körperteilchen bestehenden normalen Silberniederschlag die Wärme wieder."

Darin stimme ich mit Barus und Schneider vollkommen überein. Auch die von diesen Autoren berechnete Größe der koagulierten Silberteilchen führt zu einem Werte, der der Wahrheit entsprechen kann und eher zu klein als zu groß ist.

Aber andrerseits sehe ich gerade in der Energiedifferenz zwischen der kolloidalen Lösung und der Suspension des gleichen Körpers bei gleichem Prozentgehalte einen bemerkenswerten Unterschied zwischen beiden Arten der Zerteilung. Man beachte, daß die Energiedifferenz zwischen suspendiertem und kolloidal gelöstem Silber pro Grammatom größer ist, als die zwischen den allotropen Modifikationen von Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel etc.

Übergänge zwischen Suspensionen und kolloidalen Lösungen. Zwischen den grob mechanischen Suspensionen und den kolloidalen Lösungen gibt es zahlreiche Übergänge. Im allgemeinen nimmt ein Körper umsomehr das Verhalten einer kolloidalen Lösung an, je feiner er zerteilt wird.

Schon bei Kartoffel- und Weizenstärke kann man den Einfluß der Zerteilung gut beobachten. Während das Absetzen der ersteren durch Elektrolytzusätze kaum beeinflußt wird, zeigen die feineren Teilchen der letzteren ein deutliches Zusammenflocken und beschleunigtes Absetzen bei Kochsalzzusatz.

Trübungen von Ton, von Ultramarin, die vielfach untersuchte Mastixtrübung und andere bilden gute Beispiele für Übergänge zwischen kolloidalen Lösungen und Suspensionen.

Es ist das große Verdienst von Ebell, Ostwald, Barus und Schneider, Spring, Lottermoser und v. Meyer, insbesondere aber von Bredig, auf die Beziehungen zwischen feineren Suspensionen und kolloidalen Lösungen hingewiesen und damit eine neue Anschauung angebahnt zu haben, die schon deshalb wertvoll ist, weil sie sowohl bei Anhängern wie bei Gegnern dieser Anschauung zu einer Reihe von Arbeiten und zur Beschaffung reichen Tatsachenmaterials geführt hat.

Zusammenfassung. Kolloidale Metalllösungen unterscheiden sich von den echten Suspensionen gepulverter Körper nicht nur durch die unvergleichlich feinere Zerteilung des festen Körpers, sondern auch durch die den kolloidalen Lösungen im allgemeinen eigentümlichen, irreversiblen Zustandsänderungen, ferner durch Änderung der Gesamtenergie bei der Trennung des zerteilten Körpers vom Medium. Zwischen beiden Arten der Zerteilung gibt es Übergänge, so daß man eine kontinuierliche Reihe erhält, welche von den einen zu den anderen hinüberführt.

Es wurden mit Absicht die kolloidalen Metalllösungen herangezogen, um die Unterscheidungsmerkmale zwischen Kolloidlösungen oder Hydrosolen und echten Suspensionen darzutun, weil gerade

diese in ihrem Verhalten gegen Reagentien eine auffällige Ähnlichkeit mit einigen feineren Suspensionen zeigen. Diese Ähnlichkeit dürfte einige Forscher zu dem Versuche geführt haben, jene aus der Reihe der Kolloidlösungen auszuscheiden und den Suspensionen beizuzählen. Einer derartigen, von einseitiger Betrachtung herrührenden Auffassung muß auf Grund der hier gegebenen Unterscheidungsmerkmale entgegengetreten werden. Es bilden die reinen Metallhydrosole vielmehr unter den kolloidalen Lösungen eine Gruppe für sich, die sich keineswegs durch den geringeren Grad der Zerteilung, sondern durch die Natur der zerteilten Körper selbst von der Mehrzahl der übrigen Kolloidallösungen unterscheidet.

Auf die Beziehungen zu diesen soll später noch ausführlich zurückgekommen werden.

II. Einteilung der Hydrosole nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten[1]).

Es scheint mir eine der wichtigsten Aufgaben einer im Werden begriffenen Wissenschaft zu sein, das vorhandene Tatsachenmaterial unter einheitliche Gesichtspunkte zu ordnen.

Wenn hier nur ein unvollständiger Anfang in dieser Richtung gemacht werden kann, so liegt das daran, daß die Gesichtspunkte zu neu, die Tatsachen noch zu unvollständig bekannt sind; ich halte es aber für wichtig, die Aufmerksamkeit der Forscher auf diesen Gegenstand zu lenken.

Wie in der Geologie zwischen Felsblöcken, Geschiebe, Grus, Kies, Sand und Staub, je nach Größe der Gesteinsteile unterschieden wird, so würde auch bei der Behandlung der feineren Zerteilungen

---

1) Die beste bis jetzt getroffene Einteilung der Kolloide rührt von HARDY (Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXXIII, p. 326) her. In neuerer Zeit hat auch MÜLLER (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, Bd. XXXVI, p. 340) eine Einteilung derselben versucht, mit der ich nicht einverstanden bin, aus Gründen, die man aus den folgenden Ausführungen zum Teil entnehmen kann. Immerhin stimme ich mit MÜLLER darin überein, daß es ein Bedürfnis der Kolloidalchemie ist, eine Einteilung der Hydrosole zu schaffen. Unabhängig von HARDY ist eine Einteilung der Zustandsänderungen bei Kolloiden in leicht und schwer reversible von WOLFGANG PAULI getroffen worden. Arch. f. d. ges. Physiologie 1899, Bd. LXXVIII, p. 315.

fester Körper eine Einteilung nach der Teilchengröße von einigem Nutzen sein [1]).

Körperteile gleicher Größe haben gewisse Eigenschaften mit einander gemein; so werden Sand und Staub vom Wind fortgeführt, Gerölle und Geschiebe bleiben liegen; dabei ist es gleichgültig, aus welchem Material Sand, Staub und Geschiebe bestehen. — Sand fällt durch Siebe von 10 mm Maschenweite, Gerölle und Geschiebe aber nicht.

Auf Suspensionen übt die Schwerkraft eine bemerkenswerte Wirkung aus; sie bewirkt das Absetzen der suspendierten Teilchen und man kann ihren Einfluß noch bis zu einer Teilchen von $^1/_{10}$ Wellenlänge herab verfolgen. Bei Teilchengrößen unter 60 $\mu\mu$ [2]), häufig aber schon bei viel größeren, verschwindet ihr Einfluß gegenüber den Einflüssen der elektrischen Ladung der Einzelteilchen und dem Einfluß anderer Energiearten. Auch bei den viel feineren Zerteilungen, welche hier behandelt werden sollen, ist die Teilchengröße geradezu bestimmend für eine ganze Reihe von Eigenschaften. Es würde viel zu weit führen, hier die Veränderungen der Eigenschaften näher zu besprechen, welche mit der Teilchengröße in Zusammenhang stehen; ein Teil der experimentellen Ausführungen dieses Buches befaßt sich damit. Polarisation, häufig

---

1) Eine Klassifikation der Sande, Kiese und Staubarten nach der Korngröße hat Dr. ALBERT ATTERBERG in Kolmar versucht (Schwed. landw. Akad. 1903 und Chem.-Ztg. 1905, Bd. XXIX, p. 195). Sowohl die „Kapillarität" (Steighöhe des Wassers im Sande in Millimeter ausgedrückt), wie die Wasserdurchlässigkeit des Sandes sind im höchsten Maße von der Korngröße abhängig und beide für die Landwirtschaft von großer Bedeutung. Der Schwede ATTERBERG teilt die klastischen Bestandteile ein in:

	Durchmesser
Block (Blöcke) . . .	2 m bis 2 dm
Klapper (Geröll) . . .	20 cm „ 2 cm
Grus (Kies)	20 mm „ 2 mm
Sand	2,0 mm „ 0,2 mm
Mo	0,2 mm „ 0,02 mm
Lättler (Lehm) . . .	0,02 mm „ 0,002 mm
Ler (Ton)	kleiner als 0,002 mm.

Jeder einzelnen dieser Körpergrößen kommen bestimmte physikalische Eigenschaften zu: Lättler zeigt hohe kapillare Steighöhe, aber sehr langsame Bewegung des Wassers; Sand von 2 mm Durchmesser hat nur 25 mm Steighöhe; Kies und Geröll dagegen haben keine merkliche Steighöhe; Mo läßt das Wasser schnell durchdringen. (Kapillare Steighöhe 428—2000 mm.)

2) $1\ \mu\mu = \frac{1}{1\,000\,000}$ mm.

auch die Farbe der Teilchen, Verhalten unter dem Einflusse der Schwerkraft und bei Trennungsoperationen, endlich auch der Energieinhalt der Zerteilung und die Bewegung der Einzelteilchen — alles dies ändert sich mit zunehmender oder abnehmender Teilchengröße.

Nur eine Veränderung sei hier besprochen. Während Suspensionen mit gröberen Teilchen, z. B. von 1—10 μ immer ein äußerst inhomogenes Aussehen besitzen[1]), erscheinen Flüssigkeiten, welche Teilchen enthalten, die kleiner als 20 $\mu\mu$ sind, bei gewöhnlichem Tageslicht klar, selbst dann, wenn Brechungsexponent von Medium und zerteiltem Körper so verschieden sind wie bei Wasser und metallischem Gold. Während Teilchen der ersten Art leicht und vollständig durch Filtrieren durch Papierfilter oder Dekantieren von der Flüssigkeit, in der sie schweben, getrennt werden können, lassen sich die meist lebhaft bewegten Teilchen der letzteren nicht mehr mit Hilfe der genannten Operationen von der Flüssigkeit trennen. Es ist nun bei den Chemikern Gebrauch gewesen, Zerteilungen von so weitgehender Homogenität wie die Letzterwähnten, also klare, durchsichtige Zerteilungen, die nicht absetzten, als Lösungen[2]) zu bezeichnen, Zerteilungen der ersten Art aber als Aufschlämmungen oder Suspensionen. Demnach unterscheiden wir nach der Teilchengröße mit willkürlicher Hinweglassung der Zwischenglieder (zwischen 1000 und 20 $\mu\mu$) zwei scharf von einander zu trennende Gruppen von Zerteilungen; die grobmechanischen Suspensionen mit Teilchen bis zu etwa 1 μ herab und die scheinbar homogenen Lösungen mit Teilchen von 20 $\mu\mu$ abwärts. Zwischen diesen beiden Arten von Zerteilungen

1) Es ist hier vorausgesetzt, daß Teilchen und Medium verschiedene Brechungsexponenten besitzen, was gewöhnlich der Fall ist.

2) Die erwähnten Lösungen mit Teilchen von etwa 20 $\mu\mu$ und darunter sind nun keineswegs optisch leer, wenn sie auch bei gewöhnlichem Tageslicht klar und durchsichtig erscheinen. Es ist sehr leicht durch intensive Seitenbeleuchtung mit Sonnenlicht die ihnen charakteristische Inhomogenität an der ihnen eigentümlichen, polarisierten Lichtzerstreuung zu erkennen. Obgleich diese Methode bei Physikern schon lange bekannt ist, fand sie bei Chemikern keine Beachtung, denn man schrieb wohl meist etwa vorhandene, unbedeutende Trübungen, selbst wenn sie ohne Sonnenlicht bemerkbar waren, einer Verunreinigung der Lösungen durch gröbere, suspendierte Teilchen zu. — Erst neuere Forschungen (PICTON und LINDER, SPRING, LOBRY DE BRUYN u. a.) haben auf die Allgemeinheit dieser Erscheinung aufmerksam gemacht und gezeigt, daß wohl die Mehrzahl der kolloidalen und kristalloiden Lösungen optisch inhomogen sind. Aber auch diese Inhomogenität, bei 20 $\mu\mu$ noch äußerst auffällig, wird immer geringer und verschwindet nahezu oder ganz bei allen Körpern in der Nähe der molekularen Dimensionen. (Vgl. Einleitung und Kap. VIII.)

liegen dann die Übergangsformen, die je nach ihrer Beschaffenheit bald zu den kolloidalen Lösungen, bald zu den feineren Suspensionen gezählt werden.

Die gegebenen Betrachtungen werden genügen, um die Wichtigkeit einer Einteilung nach der Teilchengröße darzutun.

Ehe ich zu derselben übergehe, muß noch auf die Einteilung, welche GRAHAM getroffen hat, und auf die HARDYsche eingegangen werden. GRAHAM teilt die homogen erscheinenden Zerteilungen, also die Lösungen, nach ihrem größeren oder geringeren Diffusionsvermögen ein in Lösungen der Kristalloide und der Kolloide. Diese von GRAHAM geschaffene Einteilung ist eine ungemein glückliche zu nennen, denn, obgleich sie keine scharfe Abgrenzung der beiden Gebiete gibt[1]), so erlaubt sie doch den Überblick über eine Reihe von Gegensätzen zwischen den Vertretern der einen und der anderen Klasse von Lösungen.

Im allgemeinen wird man die kristalloiden Lösungen als die vollkommeneren Zerteilungen der Materie ansehen, die kolloidalen Lösungen als die weniger vollkommenen. Es kann aber nicht ohne Willkür behauptet werden, daß die Kristalloidlösungen immer und ohne Ausnahme einen höheren Grad von Homogenität besitzen wie die Kolloidlösungen; wir werden in den folgenden Abschnitten einen Fall von Kolloidlösung kennen lernen, bei welchem eine ebensoweit gehende Zerteilung der Materie wie bei den ersteren denkbar, und die wahrscheinlich auch mehrfach realisiert worden ist. (Vergl. Kap. VIII, XVI und XVIIb.)

Andrerseits wurden auch grobe Zerteilungen, z. B. solche, die sich beim Auswaschen von Sulfiden bilden und durch das Filter gehen, zu den kolloidalen Lösungen gezählt, und gerade an solchen Zerteilungen ist ja die Heterogenität der Hydrosole zuerst entdeckt worden. Diesen Verhältnissen soll in der schematischen Darstellung Tafel I, in welcher die Teilchengrößen berücksichtigt sind, Rechnung getragen werden. Ordnet man die Zerteilungen so an, daß oben die groben Teilchen, unten die feinsten zu stehen kommen, alle nach abnehmender Teilchengröße geordnet, so erhält man einen Überblick über die in Betracht kommenden Größenverhältnisse.

Es ist von mehreren Forschern die Meinung geäußert worden, daß diejenigen kolloidalen Lösungen, welche sich bei Elektrolytzusätzen ähnlich wie suspendierte Tonteilchen verhalten, z. B. die

1) GRAHAM selbst waren die Übergänge zwischen Kristalloid- und Kolloidlösungen wohl bekannt.

Metallhydrosole, überhaupt nicht zu den kolloidalen Lösungen, sondern zu den Suspensionen zu zählen seien. Demnach müßte man erwarten, daß die Metallhydrosole in der Figur den grob mechanischen Suspensionen zunächst stehen oder mit ihnen zusammenfallen würden, während die Hydrosole, welche durch Elektrolytspuren nicht fällbar sind, den Lösungen näher stehen, also feinere Zerteilungen enthalten müßten. Das ist jedoch nicht der Fall. Man gelangt vielmehr zu einer anderen als der vorhererwähnten Einteilung, welche von der Teilchengröße bis zu einem gewissen Grade unabhängig ist, wenn man das Verhalten der Zerteilungen bei Elektrolytzusätzen und Temperaturschwankungen in Betracht zieht.

Eine derartige Einteilung hat zuerst HARDY mit Erfolg durchgeführt. HARDY teilt die kolloidalen Systeme ein in reversible (umkehrbare) und irreversible (nicht umkehrbare), je nachdem der Übergang vom Sol zum Gel durch eine Umkehr der Bildungsbedingungen umkehrbar gemacht werden kann oder nicht. HARDY[1]) hat als Bedingungen, welche zur Bildung von Hydrogel führen, hauptsächlich Temperaturschwankungen und Elektrolytzusätze in Betracht gezogen. Versucht man aber nach HARDYs Vorgang eine Einteilung sämtlicher Kolloidlösungen durchzuführen, so stößt man auf Schwierigkeiten. Mäßige Temperaturschwankungen führen nur in einzelnen Fällen zur Gelbildung, z. B. bei dem von HARDY näher studierten Gelatinelösungen. Extreme Temperaturschwankungen (z. B. vollständiges Ausfrieren) führen zwar fast immer zur Gelbildung, aber sie verursachen dann auch bei den von HARDY als reversible bezeichneten Kolloiden (z. B. bei Gelatine) zuweilen irreversible Zustandsänderungen.

Beachtet man dagegen die Veränderungen bei Elektrolytzusätzen, so findet man, daß ein bestimmtes Hydrosol je nach der Art des zugesetzten Elektrolyts einmal eine reversible, das andre Mal eine irreversible Zustandsänderung erleidet, so daß man in Zweifel kommen kann, ob das Hydrosol zu den reversiblen oder zu den irreversiblen gehört[2]). So wird das Hydrosol der Zinnsäure in ein Hydrogel verwandelt durch geringfügige Zusätze der meisten Elektrolyte. Während aber Säuren und viele Salze ein Hydrogel geben, welches nach Entfernung der Fällungsmittel nicht wieder

---

1) HARDY, Zeitschr. f. physik. Chem. 1900, Bd. XXXIII, p. 326 u. 385.

2) Darauf hat zuerst PAULI hingewiesen; l. c.

in Lösung geht[1]), geben andere Zusätze, z. B. Kochsalz oder Ätzkali Niederschläge, welche sich nach Entfernung der Reagentien wieder selbständig in Wasser zerteilen.

Es wird daher, um die Einteilung HARDYs praktisch durchführen zu können, notwendig sein, nur solche Einwirkungen auf das Hydrosol in Betracht zu ziehen, welche stets zur Gelbildung oder zur Bildung des festen Kolloids führen, und die von Zufälligkeiten und äußeren Einflüssen wie auch von der Willkür des Experimentators möglichst unabhängig sind.

Eine Operation, welche stets zur Gelbildung und auch zur Bildung eines festen Rückstandes führt, ist die Entwässerung der Hydrosole. Für unsere Zwecke genügt es, zu den reversiblen Kolloiden diejenigen zu zählen, deren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet einen wasserlöslichen Trockenrückstand hinterlassen[2]), diejenigen aber, die unter den gleichen Umständen einen unlöslichen Trockenrückstand hinterlassen, zu den irreversiblen Kolloiden zu rechnen.

Nach dieser Einteilung gehören Dextrin, Gummiarabicum, die meisten Eiweißarten, Molybdänoxyd, Molybdänsäure etc., zu den reversiblen Kolloiden, dagegen kolloidale Zinnsäure und viele andere kolloidale Oxyde und Sulfide, ferner die reinen, kolloidalen Metalle etc., zu den irreversiblen Kolloiden.

Während die ersteren oft unempfindlich sind gegen Elektrolytzusätze, sind die letzteren meist in hohem Grade empfindlich und werden durch jene Zusätze leicht koaguliert. Wenn man die Lösungen der reversiblen Kolloide zu denjenigen der irreversiblen hinzufügt, können die letzteren in reversible verwandelt werden; sie sind dann auch häufig gegen Salzfällung geschützt (Schutzwirkung.) Oft genügt ein minimaler Zusatz eines reversiblen

---

1) LOTTERMOSER bezeichnet wasserlösliche Kolloide als feste Hydrosole. Im Sinne von HARDY sind aber Gallerten und feste Kolloide als Hydrogele aufzufassen, auch wenn sie wasserlöslich sind. In diesem Sinne ist das Wort Hydrogel auch hier gebraucht.

2) Wie man sieht, ist der Einteilungsgrund von HARDY beibehalten nur ist an Stelle zahlreicher Bedingungen, welche zur Gelbildung führen hier bloß eine einzige in Betracht gezogen. Das Eintrocknen der Hydrosole ist ein sehr wirksames Mittel, um Gelbildung herbeizuführen; viele Kolloide gehen bei zunehmender Konzentration schon unter Wasser in unlösliche Hydrogele über, andere verlieren ihre Löslichkeit bei weitergehendem Eintrocknen. — Die reversiblen Hydrosole behalten dagegen selbst nach vollständigem Eintrocknen ihre Fähigkeit, sich in Wasser in der ursprünglichen Art zu zerteilen.

Kolloids, um alle diese Wirkungen in auffallender Weise hervorzurufen. Das kolloidale Silber nach CA. LEA, das niemals frei von fremden Kolloiden hergestellt werden konnte; das käufliche Argentum CREDÉ, das Collargol, PAAL's kolloidale Metalle, MÖHLAU's kolloidaler Indigo verdanken ihre Wasserlöslichkeit der Gegenwart von Schutzkolloiden[1]).

Beistehende Übersicht, Tafel I, soll ein Bild geben, wie die Kolloidlösungen und die Suspensionen sich anordnen lassen, wenn man die Teilchengröße berücksichtigt. Oben, im mikroskopischen Gebiet und unten in das ultramikroskopische Gebiet übergreifend, finden sich die echten Suspensionen, deren Bereich man sich nach obenhin noch sehr weit fortgesetzt zu denken hat.

Die kolloidalen Lösungen oder Hydrosole enthalten durchweg ultramikroskopische Teilchen. Eine scharfe Grenze zwischen echten Suspensionen und kolloidalen Lösungen läßt sich nicht feststellen; beide Gebiete gehen in einander über; das der Hydrosole wurde hier möglichst nach oben erweitert, um alles, was bisher als kolloidale Lösung bezeichnet worden ist, mit einzuschließen. Einige Repräsentanten derselben wurden in die Tafel aufgenommen. Durch einen Strich senkrecht auf die Schraffierung wird das ganze Gebiet in zwei Teile zerlegt, links stehen die reversiblen, rechts die irreversiblen Kolloide. Durch diese Einteilung wird die Übersicht sehr erleichtert. Man sieht, daß rechts auch diejenigen Hydrosole stehen, die sich durch besondere Empfindlichkeit gegen Elektrolytzusätze auszeichnen. Dies liegt aber nicht daran, daß kolloidale Metalle (und Sulfide etc.) den Suspensionen näher stehen als die reversiblen, z. B. Glykogen, Einweiß etc., wie manchmal behauptet wurde, sondern daran, daß sie freiwillig dem stabilsten Zustand, nämlich dem des festen, kompakten Körpers (des Metalls, Sulfids,

---

1) Durch die hier durchgeführte Einteilung werden zwei Gruppen von einander geschieden, deren typische Vertreter sich in mehreren wesentlichen Punkten von einander unterscheiden. Wie überall in der Natur sind auch hier Übergänge vorhanden; eine scharfe Abgrenzung würde trotzdem durchzuführen sein, wenn man die Bedingungen beim Eintrocknen, wie Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt der Gasphase etc. nach Übereinkommen feststellen wollte. Ein Vorteil dieser Einteilung besteht darin, daß äußere Einflüsse, welche chemisch verändernd auf das Kolloid wirken können, wie Temperatursteigerung, chemische Einwirkung von fremden Elektrolyten etc., möglichst vermieden werden. Dagegen sind mit Absicht etwaige chemische Veränderungen beim Eintrocknen des Kolloids unberücksichtigt gelassen, weil es beinahe unmöglich ist, solche Veränderungen einwandfrei festzustellen und sie von den stets eintretenden physikalischen in reiner Weise zu trennen.

oder Oxyds) zustreben: dieses Bestreben dokumentiert sich ebensowohl beim Eintrocknen wie beim Zusatz von Elektrolyten. Der Elektrolytzusatz beschleunigt diesen im allgemeinen von selbst verlaufenden Vorgang[1]). Gerade die feinsten Zerteilungen der Metalle sind zuweilen die empfindlichsten und koagulieren besonders leicht.

Es muß aber bemerkt werden, daß man aus dem Verhalten der Hydrosole beim Eintrocknen nicht immer auf das gegen Elektrolyte schließen darf. Die meisten reversiblen Kolloide sind unempfindlich gegen geringfügige Elektrolytzusätze, z. B. Molybdänsäure, Wolframsäure, Gummi, Eiweiß, Gelatine; sie werden durch diese Zusätze nicht gefällt oder erleiden reversible Fällung, die nach Entfernung des Fällungsmittels wieder rückgängig gemacht werden kann. (Vergl. darüber W. PAULI[2])). Aber es gibt auch reversible Kolloide nach obiger Einteilung, welche äußerst empfindlich sind gegen Elektrolytzusätze aller Art, so z. B. GRAHAM's Karamel (Kap. III). Hier äußert sich deutlich der spezifische Einfluß des zerteilten Körpers selbst oder seiner Bestandteile.

Man findet in der Übersicht neben den kolloidalen Metallen noch Sulfide, Oxyde etc. angeführt, ferner bei den reversiblen Kolloiden Glykogen, Eiweiß etc. Durch die von oben nach unten gehende Schrift soll angedeutet werden, daß in den betreffenden Flüssigkeiten Teilchen der verschiedensten Größe enthalten sein können, keineswegs aber, daß in einer bestimmten Flüssigkeit alle Größen enthalten sein müssen.

Schon LINDER und PICTON unterschieden je nach der Herstellung verschiedene Arten von Arsensulfid, die sie als Arsensulfid α, β, γ und δ bezeichneten, und an denen sie den Nachweis erbrachten, daß Flüssigkeit $As_2S_3\alpha$ die größten, $As_2S_3\delta$ die kleinsten Teilchen enthielt[3]).

Die Ultramikroskopie ermöglicht es, die Größen selbst annähernd festzustellen, soweit die Teilchen sichtbar gemacht werden können, und erst, wenn sie ermittelt sein werden, wird das Schema, welches hier angedeutet ist, teilweise ausgefüllt werden können. Um ein Beispiel dafür zu geben, sind hier einige kolloidale Gold-

---

1) Elektrolyte sind aber hier nicht eigentlich als Katalysatoren aufzufassen (vergl. Kap. XVII; auch W. PAULI, Ergebnisse der Physiologie, 1904, p. 157).

2) W. PAULI, PFLÜGERS Archiv 1899, Bd. LXXVIII, p. 315.

3) PICTON u. LINDER (l. c. u. Kap. III) haben auf die Verschiedenheit der Teilchengröße geschlossen aus dem Verhalten der Flüssigkeiten beim Filtrieren durch Tonzellen und bei Diffusionsversuchen.

lösungen, über welche im experimentellen Teil ausführlicher berichtet wird (vergl. Kap. VIII), nach der Teilchengröße eingeordnet.

Ganz unten stehen die Goldlösungen mit amikroskopischen Teilchen, denen sich der Reihe nach die Flüssigkeiten Au_{73a}, Au_{92} etc., BREDIG's kolloidales Gold mit Teilchen zwischen ca. 20 und 80 $\mu\mu$ anschließen. Oben steht die ihr Gold absetzende Goldsuspension c; darüber würden die längst bekannten Suspensionen von Gold, die man durch Fällung von Goldchloridlösung mit $FeSO_4$ oder Oxalsäure erhält, zu stehen kommen.

Zur weiteren Erklärung der schematischen Übersicht sei hier nur angeführt, daß in den meisten kolloidalen, anorganischen Oxyden die Einzelteilchen nicht sichtbar gemacht werden können, da dieselben wie auch die meisten organischen Kolloide für die Sichtbarmachung viel weniger günstig sind, wie die kolloidalen Metalle, und mir daher kein Urteil über ihre Teilchengröße zusteht. Kolloidale Zinnsäure enthält je nach Bereitungsart Submikronen[1]) oder Amikronen[1]). Ebenso der CASSIUS'sche Purpur und die kolloidale Kieselsäure

Unter den reversiblen Kolloiden sind angeführt: MÖHLAUs kolloidaler Indigo und PAALs blaues, kolloidales Gold, die ziemlich große, kupferrote Teilchen enthalten[2]); LEAs kolloidales Silber mit Teilchen der verschiedensten Größe; ferner, bezugnehmend auf die Arbeiten von RAEHLMANN, MUCH, RÖMER und SIEBERT, BILTZ und GATIN-GRUŽEWSKA, sowie MICHAELIS (Kap. XIX), Glykogen, einige Eiweißarten, Farbstoffe mit ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen, deren Größe noch nicht festgestellt ist.

Ferner unten: Lösliche Stärke und kristallisiertes Albumin, mit Fragezeichen versehen, weil sie wohl einen Lichtkegel, aber keine Einzelteilchen erkennen lassen, deren Größe aber nahe bei 5 $\mu\mu$ liegen dürfte; endlich an der Seite Dextrine, viele Farbstoffe z. B. Congorot etc., Molybdänsäure etc., die nach ihrem Allgemeinverhalten als Zwischenstufe zwischen den kristalloiden und den kolloidalen Lösungen anzusehen sind, oder auch, wie die lösliche Stärke als Kristalloidlösungen mit sehr hohem Molekulargewicht aufgefaßt werden können. Wird eine 3 prozentige Lösung der löslichen Stärke stehen gelassen, so erhält man mit der Zeit in ihr Teilchen, die bis 100 $\mu\mu$ anwachsen können. (Vergl. Kap. XX).

---

1) Definition s. Kap. V.

2) Die Teilchengröße beider ist noch nicht bestimmt; die ihnen angewiesene Stelle in der Tafel daher noch unsicher.

An die reversiblen Kolloide anschließend ganz unten habe ich auch die kristalloiden Lösungen und die Gasgemische angefügt, nicht, weil deren Teilchengröße bis jetzt auf einem von der Theorie unabhängigen Wege experimentell ermittelt werden konnte, sondern nur der Vollständigkeit wegen. Soweit bis jetzt ersichtlich, würden sich die hypothetischen Moleküle der Kristalloide ganz gut und ohne Widerspruch der Tabelle einfügen.

III. Zur Geschichte der irreversiblen Kolloide.

1. Grahams Untersuchungen.

Seit die Chemie sich mit der Untersuchung und Beschreibung von Stoffen aus dem Tier- und Pflanzenreich befaßt, sind auch Körper, welche zu den Kolloiden gehören, untersucht und beschrieben worden, ja, in älteren Lehrbüchern der Chemie sogar viel eingehender als in den modernen Lehrbüchern der organischen Chemie. Auch vereinzelte Beobachtungen an anorganischen Kolloiden sind schon seit langem bekannt und beschrieben.

Das Gemeinsame in jenen Erscheinungen erkannt und eingehend charakterisiert zu haben, dieses große Verdienst gebührt TH. GRAHAM, der zuerst eine Einteilung getroffen hat, welche gestattet, eine Übersicht über die wesentlichsten Unterschiede zu gewinnen, die zwei verschiedene Klassen von Lösungen aufweisen. Wie in vielen anderen Fällen knüpft sich auch hier der Fortschritt an die Auffindung einer neuen Methode. Mit Versuchen über Diffusion beschäftigt, fand GRAHAM, daß solche Stoffe, welche aus ihren Lösungen leicht kristallisieren, auch die Eigenschaft haben, durch gallertartige Scheidewände leicht zu diffundieren, während umgekehrt amorphen Stoffen diese Eigenschaft nicht oder in sehr beschränktem Maße zukommt. Als besonders geeignet erwies sich eine Scheidewand aus Pergamentpapier. Mit ihrer Hilfe konnte GRAHAM nicht nur kristalloide Stoffe leicht von kolloidalen trennen, sondern auch eine größere Anzahl der letzteren in einem genügenden Grade von Reinheit herstellen. Auch die jetzt allgemein gebrauchten Ausdrücke: Kolloid, Kristalloid, Hydrogel, Hydrosol etc. sind von ihm eingeführt worden. GRAHAMs Arbeiten müssen daher eingehender

behandelt werden, schon deshalb, weil ihre Kenntnis nicht genügend verbreitet ist[1]. Ein Teil derselben soll mit GRAHAMs eigenen Worten[2] wiedergegeben werden:

a) Anwendung der Diffussion der Flüssigkeiten zur Analyse; von TH. GRAHAM.

„Die Flüchtigkeit, welche so viele Substanzen in verschiedenem Grade besitzen, gibt unschätzbare Hilfsmittel ab, sie von einander zu trennen, z. B. bei den immer wiederkehrenden Operationen des Verdampfens und des Destillierens. Eine solche Charakterähnlichkeit mit der Flüchtigkeit hat das allen flüssigen Substanzen zukommende Diffussionsvermögen, daß wir mit ziemlicher Sicherheit darauf rechnen dürfen, auch es könne in ähnlicher Weise Hilfsmittel für die Analyse darbieten. Auch ist der Umfang, innerhalb dessen das Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen ein ungleiches ist, ein ebenso weiter, wie der, innerhalb dessen die Spannkraft der Dämpfe verschiedener Substanzen sich ungleich zeigt. So kann man vom Kalihydrat sagen, daß seine Diffussionsgeschwindigkeit doppelt so groß ist wie die des schwefelsauren Kalis, und vom schwefelsauren Kali wiederum, daß es noch einmal so große Diffusionsgeschwindigkeit hat wie Zucker, Alkohol oder schwefelsaure Magnesia. Aber alle die ebengenannten Substanzen gehören bezüglich ihres Diffusionsvermögens zu denjenigen, die den flüchtigeren Körpern vergleichbar sind. Die nur äußerst langsam diffundierenden, bezüglich der Diffusion also den fixeren Körpern vergleichbaren Substanzen gehören einer anderen Klasse chemischer Individuen an, welche durch ihre Unfähigkeit, den kristallinischen Zustand anzunehmen, charakterisiert sind. Dazu gehören Kieselsäurehydrat, die Hydrate

---

1) Im Gegensatz zu diesen fundamentalen Arbeiten sind die übrigen über irreversible Hydrosole hier nur kurz behandelt; auch erhebt diese Darstellung keineswegs einen Anspruch auf Vollständigkeit, viele ebenfalls wichtige Arbeiten mußten unberücksichtigt bleiben, da es hauptsächlich darauf ankam, die Aufmerksamkeit auf bestimmte Punkte hinzulenken. Die Literaturangaben bekannter Arbeiten, welche hier etwa fehlen sollten, findet man in A. LOTTERMOSER, „Über anorganische Kolloide“, Stuttgart 1901 und A. MÜLLER, „Die Bibliographie der Kolloide“ (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1904, Bd. XXXIX, p. 121). Auch sind Arbeiten, welche die Theorie der Kolloide betreffen, hier nur soweit berücksichtigt, als es angebracht erschien. Vergl. auch BREDIG, „Anorganische Fermente“; A. MÜLLER, „Die Theorie der Kolloide“, Leipzig und Wien 1903; BILLITZER (Zeitschr. f. physikal. Chemie 1905, Bd. LI, p. 129—166).

2) TH. GRAHAM, LIEBIGs Annalen 1862, Bd. CXXI, p. 1—77. („Aus d. Phil. Transactions 1861, p. 183 vom Verfasser mitgeteilt“.)

von Tonerde und analogen Metalloxyden, wenn sie in der löslichen Form existieren, ferner Stärkemehl, Dextrin, die Gummiarten, Karamel, Tannin, Albumin, Leim, vegetabilische und animalische Extraktivsubstanzen. Ein sehr geringes Diffusionsvermögen ist nicht die einzige Eigenschaft, welche diesen Substanzen gemeinsam ist. Sie sind auch ausgezeichnet durch den gallertartigen Zustand ihrer Hydrate. Obgleich oft sehr löslich in Wasser, werden sie doch nur durch eine äußerst schwache Kraft in Lösung gehalten. Sie äußern als Säuren und als Basen und bei allen chemischen Vorgängen nur sehr geringe Verwandtschaft. Aber andrerseits scheint ihr eigentümlicher physikalicher Aggregatzustand wie auch ihre chemische Indifferenz gerade für Substanzen erforderlich zu sein, welche an den organischen Vorgängen lebender Wesen Anteil nehmen. Die plastischen Bestandteile des Tierkörpers gehören in diese Klasse. Da Leim als der Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint, schlage ich vor, sie als Kolloidsubstanzen zu bezeichnen und ihre eigentümliche Aggregatform als den Kolloidalzustand der Materie. Dem Kolloidalsein ist das Kristallinischsein entgegengesetzt. Substanzen, welche den letzteren Zustand annehmen, werde ich als Kristalloidsubstanzen bezeichnen. Diese Unterscheidung ist ohne Zweifel eine auf Verschiedenheiten der innersten Molekularstruktur beruhende.

„Obgleich chemisch untätig im gewöhnlichen Sinne des Wortes besitzen doch die Kolloidsubstanzen eine auf ihren physikalischen Eigenschaften beruhende, eigentümliche, gleichsam kompensierende Tätigkeit. Während die Starrheit kristallinischer Substanzen äußere Eindrücke nicht zurückläßt, vermittelt die Weichheit gallertartiger Kolloidsubstanzen einen Übergang zum Flüssigsein und können die Kolloidsubstanzen ein Medium für Flüssigkeitsdiffusion sein, wie Wasser selbst. Dieselbe Durchdringbarkeit scheint bei solchen Kolloidsubstanzen, welche noch bei hoher Temperatur existieren können, sich in Form der Cämentation zu zeigen. Deshalb sind die Kolloidsubstanzen auch äußeren Einwirkungen zugänglich. Eine andere und wesentlich charakteristische Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre Veränderlichkeit. Ihre Existenz ist eine fortgesetzte Metastase. Eine Kolloidsubstanz ist in dieser Beziehung vergleichbar mit Wasser, das unter seinem gewöhnlichen Gefrierpunkt noch flüssig geblieben ist, oder mit einer übersättigten Salzlösung. Flüssigen Kolloidsubstanzen scheint auch stets eine pektöse Modifikation zuzukommen, und sie gehen oft schon bei den schwächsten

Einwirkungen aus dem ersten Zustand in den zweiten über. Die Lösung von Kieselsäurehydrat kann z. B. leicht rein erhalten werden, läßt sich aber nicht aufbewahren; es kann tage- oder wochenlang in einer zugeschmolzenen Röhre flüssig bleiben, wird aber früher oder später gallertartig und unlöslich. Und hier hält die Umwandlung dieser Kolloidsubstanz noch nicht ein; denn für die aus Wasser abgeschiedene Kieselsäure, wie z. B. den Feuerstein, läßt sich oft erkennen, daß sie während der geologischen Perioden ihrer Existenz aus dem glasigen oder kolloidalen Zustand in den kristallinischen übergegangen ist. Der Kolloidalzustand ist in der Tat ein dynamischer Zustand der Materie, während der kristallinische der statische ist. Der Kolloidsubstanz wohnt Tätigkeit (Energia) inne. Man kann sie als die wahrscheinlich erste Quelle der Kraft betrachten, welche bei Vitalitätserscheinungen sich zeigt. Der Allmählichkeit, mit welcher Veränderungen an Kolloidsubstanzen auftreten (denn sie erfordern immer Zeit als eine wesentliche Bedingung), mag auch wohl die charakteristische Verzögerung, mit welcher chemisch-organische Umsetzungen statthaben, zugeschrieben werden"[1]) (p. 1—4).

Graham beschreibt dann den einfachen Diffusionsversuch im Zylinder und bemerkt, daß der Trennung durch Diffusion die Eigenschaft der Kristalloide, durch gallertartige Massen von Schleim, Stärke, Gelose etc. leicht hindurchzugehen, zu statten kommt, während letztere Substanzen den Kolloiden großen Widerstand entgegensetzen oder den Durchgang derselben ganz verhindern. So läßt dünnes, französisches Briefpapier aus einer Mischung von Zucker und arabischem Gummi fast nur den ersteren hindurch. Diese Trennung ist analog derjenigen von Kohlensäure und Wasserstoff durch eine dünne Wasserhaut. — Er fährt dann fort:

„Es möge mir erlaubt sein, die mittelst Diffusion durch eine Scheidewand von gallertartiger Substanz bewirkte Scheidung als Dialyse zu bezeichnen. Das zweckmäßigste Material für die Her-

1) An den allgemeinen Ausführungen Grahams ließe sich heute mancherlei aussetzen. So ist es nicht ganz zutreffend, daß Kolloide unfähig wären, in den kristallinischen Zustand überzugehen. — Nicht alle Kolloide geben Gallerten; auch hat van Bemmelen gezeigt, daß es sich bei den Hydrogelen meist nicht um eigentliche chemische Hydrate handelt. Chemische Indifferenz und die von Graham öfter betonte Trägheit der Reaktionen sind nicht immer charakteristisch für Kolloide. Noch manches andere ließe sich aussetzen; man bedenke aber, daß Graham der erste war, der das Allgemeine in der großen Mannigfaltigkeit der Kolloide erkannt hat, und daß seine Ausführungen vor mehr als 40 Jahren geschrieben wurden.

stellung einer dialytischen Scheidewand ist das sogenannte vegetabilische Pergament oder Pergamentpapier, welches zuerst von Herrn GAINE dargestellt und nun mit vielem Erfolg durch die Herren DE LA RUE fabriziert wird."

Die nach der Methode der Gefäßdiffusion angestellten Versuche, deren Bedeutung für die physikalische Chemie ja hinlänglich bekannt ist, werden p. 9—28 eingehend beschrieben; dann wendet sich GRAHAM der eigentlichen Dialyse zu, beschreibt den Dialysator und bespricht die bei der Dialyse einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln (p. 28—36).

Darstellung von Kolloidsubstanzen durch Dialyse. „Manche Kolloidsubstanzen lassen sich mit großem Vorteil dadurch reinigen, daß man sie auf den Dialysator bringt; begleitende Kristalloidsubstanzen werden entfernt, und die Kolloidsubstanz bleibt rein zurück[1]). Die Reinigung löslicher Kolloidsubstanzen läßt sich selten nur durch andere bekannte Mittel bewirken und die Dialyse gibt offenbar das beste Verfahren ab, solche Substanzen frei von Kristalloiden darzustellen."

„Lösliche Kieselsäure. Eine Lösung von Kieselsäure wird erhalten durch Zusatz von kieselsaurem Natron zu verdünnter Salzsäure, wobei die letztere in großem Überschuß gelassen wird. Außer Salzsäure enthält eine solche Lösung auch noch Chlornatrium, welches Salz die Kieselsäure beim Erhitzen der Lösung zum Gelatinieren bringt und auch sonst noch verändernd auf ihre Eigenschaften einwirkt. Als nun solche Kieselsäurelösung in einen Dialysator mit Pergamentpapierscheidewand, wie sonst 10 mm hoch, gegossen wurde, verlor sie in 24 Stunden 5 Proz. von ihrem Kieselsäuregehalt und 86 Proz. von ihrem Salzsäuregehalt. Nach viertägigem Verweilen auf dem Dialysator wurde die Flüssigkeit nicht mehr durch salpetersaures Silber getrübt; der ganze Gehalt an Chlorverbindungen war weggegangen ohne weiteren Verlust an Kieselsäure. Bei einem anderen Versuch wurden 112 g kieselsaures Natron, 67 2 g wasserfreie Salzsäure und 1000 ccm Wasser zusammengebracht und in Lösung in einen glockenförmigen, 10 Zoll im Durchmesser habenden Dialysator gebracht; nach vier Tagen

1) Es ist das nicht so aufzufassen, daß durch Dialyse eine vollkommene Entfernung der Kristalloide stets erreicht würde; immerhin ist die Reinigung eine so weitgehende, daß die Verunreinigungen oft unter die Grenze des analytisch Nachweisbaren sinken (Zs.).

betrug das Volum der Lösung, infolge osmotischer Wirkung, 1235 ccm (Kolloidsubstanzen zeigen im allgemeinen große osmotische Wirksamkeit). Die Lösung gab nun mit salpetersaurem Silber keine Fällung und enthielt 60,5 g Kieselsäure; 6,7 g dieser Substanz waren weggegangen. Die Lösung enthielt 4,9 Proz. Kieselsäure [1]).

„Die auf diese Art erhaltene reine Lösung von Kieselsäure läßt sich in einem Kolben kochen und beträchtlich konzentrieren, ohne Veränderung zu erleiden; wird sie aber in einem offenen Gefäß erhitzt, so bildet sich leicht ein Ring von unlöslicher Kieselsäure am Rande der Flüssigkeit, und dieser läßt dann bald das ganze gelatinieren. Die reine Lösung von Kieselsäurehydrat ist klar und farblos, und, selbst bei einem Gehalt von 14 Proz. Kieselsäure nicht im geringsten zähflüssig. Die Lösung bleibt um so länger unverändert, je länger sie dialytisch behandelt wurde, und je reiner sie ist. Aber auch eine solche Lösung läßt sich, ausgenommen wenn sie beträchtlich verdünnt ist, nicht leicht länger als einige Tage aufbewahren. Sie wird bald schwach opalisierend und nach einiger Zeit wird das ganze ziemlich rasch pektös unter Bildung einer festen, durchsichtigen, farblosen oder schwach opalisierenden nicht mehr in Wasser löslichen Gallerte. Diese Gallerte zieht sich dann in einigen Tagen zusammen, selbst in einem geschlossenen Gefäße, und reines Wasser tritt aus derselben aus. Die Koagulation der Kieselsäure wird in wenigen Minuten bewirkt durch eine Lösung, welche nur $^1/_{10000}$ eines kohlensauren Alkalis oder einer kohlensauren Erde enthält, aber nicht durch ätzendes Ammoniak noch durch neutrale oder saure Salze. Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure bringen die Kieselsäure nicht zum Koagulieren, aber wenige Blasen Kohlensäure durch die Lösung geleitet lassen diesen Erfolg nach einiger Zeit eintreten. Alkohol und Zucker wirken selbst in größerer Menge nicht ausscheidend; aber weder schützen sie die

1) JORDIS und KANTER (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1903, Bd. XXXV, p. 18) haben im Widerspruch zu GRAHAMS Angaben gefunden, daß bei der Dialyse von kolloidaler Kieselsäure erst nach 1—3 Wochen die Chlorreaktion im Dialysatorinhalt verschwindet; Verschiedenheiten in der Beschaffenheit der Pergamentmembranen und bei der Dialyse gewählte Verhältnisse dürften in hohem Maße den Verlauf derselben beeinflussen; vielleicht ist der erwähnte Widerspruch darauf zurückzuführen. Ich kann aber nicht aus GRAHAMS Ausführungen (weder im deutschen noch im englischen Texte) erkennen, daß er nicht den Dialysatorinhalt, sondern bloß das Außenwasser auf Chlor geprüft hätte, wie JORDIS und KANTER anzunehmen scheinen.

Kieselsäure vor der Einwirkung der kohlensauren Alkalien noch davor, daß mit der Zeit die bis dahin flüssige Kolloidsubstanz pektös wird. Salzsäure gibt der Lösung Beständigkeit, und so wirkt auch ein geringer Zusatz von Ätzkali oder Ätznatron."

„Die Lösung der im Kolloidzustand befindlichen Kieselsäure wird durch einige andere lösliche Kolloidsubstanzen gefällt; so durch Leim, Tonerde und Eisenoxyd, aber nicht durch Gummi oder Karamel. Da das einmal zum Gelatinieren gekommene Kieselsäurehydrat weder durch Wasser noch durch Säuren wieder löslich gemacht werden kann, so muß man die Existenz zweier allotropischer Modifikationen dieser Substanz annehmen, nämlich eines löslichen und eines unlöslichen Kieselsäurehydrats, der flüssigen und der pektösen Form dieser Kolloidsubstanz" (p. 36—39).

Das gewöhnliche kieselsaure Natron ist keine Kolloidsubstanz; es diffundiert durch Membranen. Die kolloidale Kieselsäure besitzt saure Reaktion, welche durch Alkali neutralisiert werden kann [1]).

„Die saure Reaktion von 100 Teilen löslicher Kieselsäure wird neutralisiert durch 1,85 Teile Kali und durch entsprechende Mengen Soda und Ammoniak. Die so gebildeten Colli-Silikate oder Co-Silikate sind löslich und beständiger, als die flüssige Kieselsäure, aber sie werden durch Kohlensäure oder durch kohlensaures Alkali, wenn man sie wenige Minuten stehen läßt, pektös. Das Co-Silikat des Kalis bildet beim Eintrocknen im leeren Raum ein durchscheinendes, wasserhaltiges Häutchen, welches nicht durch Wasser zersetzt wird und etwa 10000 Teile Wasser zur Lösung bedarf. Das kieselsaure Natron, welches FORCHHAMMER durch Kochen frisch gefällter Kieselsäure mit kohlensaurem Natron und Sammeln des beim Abkühlen sich ausscheidenden Niederschlags darstellte, enthält 2,74 Proz. Natron und ist durch die Formel $NaO + 36 SiO_2$ ausgedrückt (Gmelin). Dieses Silikat ist vermutlich ein Co-Silikat des Natrons im pektösen Zustand. Lösliche Kieselsäure bringt in Kalkwasser einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher 6 Proz. und mehr Kalk enthält. Dieses wie die übrigen unlöslichen Co-Silikate der Erden lassen sich nicht leicht als bestimmte Verbindungen erhalten. Sie geben bei dem Auswaschen mit Wasser ein mehr basisches Silikat an dieses ab. Die Zusammensetzung dieser Salze, wie auch die der Verbindung mit Leim ergab sich wechselnd, je nachdem die Darstellungsweise ab-

1) Vergl. JORDIS (Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, No. 36).

geändert wurde. Die durch Zusatz von Leimlösung zu überschüssiger Kieselsäure erhaltene Verbindung ergab bei der Analyse auf 100 Teile Kieselsäure 56 Teile Leim, oder etwas mehr als die Hälfte von der Menge Leim, welche in dem durch Mischung beider Lösungen in der umgekehrten Ordnung dargestellten Präparat gefunden worden war. Bekanntlich zeigt die Verbindung des Leims mit Galläpfel-Gerbsäure dieselbe Veränderlichkeit in der Zusammensetzung" (p. 39—41).

„Lösliche Tonerde. — Wir verdanken WALTER CRUM die interessante Entdeckung, daß Tonerde auch bei Abwesenheit jeglicher Säure in Wasser gelöst sein kann. Aber zwei lösliche Modifikationen der Tonerde existieren, Tonerde und Metatonerde. Letztere ist die von CRUM untersuchte Substanz. Wird eine Lösung von neutralem Chloraluminium (Al_2Cl_3) auf den Dialysator gebracht, so diffundiert dieses Salz unzersetzt. Wird aber vorher ein Überschuß von Tonerdehydrat in dem Chlorid gelöst, so entweicht das letztere Salz durch Diffusion allmählich und das Tonerdehydrat bleibt, mit wenig oder keiner Säure verbunden, in löslichem Zustand zurück. Eine Lösung von Tonerde in Chloraluminium, bestehend ursprünglich aus 52 Teilen Tonerde auf 48 Teilen Salzsäure, enthielt nach sechstägiger Dialyse 66,5 Proz. Tonerde, nach 11 Tagen 76,5 Proz., nach 17 Tagen 92,4 Proz, und nach 25 Tagen zeigte sich die Tonerde fast frei von Säure, da nur Spuren von Salzsäure durch eine saure Lösung von salpetersaurem Silber angezeigt wurden. Aber bei solchen Versuchen wird die Tonerde auf dem Dialysator oft pektös, ehe noch die Salzsäure vollständig von ihr weggegangen ist.

„Essigsaure Tonerde mit überschüssiger Tonerde gab ähnliche Resultate. Die Tonerde blieb auf dem Dialysator 21 Tage lang flüssig, und als sie pektös wurde, enthielt sie noch 3,4 Proz. Essigsäure, was dem Verhältnis von 1 Äq. Säure auf 28,2 Äq. Tonerde entspricht.

„Lösliche Tonerde ist eine der wenigst beständigen Verbindungen, welcher Umstand es äußerst schwierig macht, sie rein darzustellen. Sie wird durch so kleine Mengen schwefelsaures Kali und, wie ich glaube, auch aller anderen Salze, daß sie kaum angebbar sind, koaguliert oder in den pektösen Zustand übergeführt; ebenso durch Ammoniak. Eine 2 oder 3 proz. Tonerde enthaltende Lösung wurde durch wenige Tropfen Brunnenwasser zum Koagulieren gebracht, und konnte nicht, ohne zu ge-

latinieren, aus einem Glas in das andere gegossen werden, wenn das Glas nicht vorher mit destilliertem Wasser ausgewaschen worden war. Auch kleine Mengen von Säuren bewirken Koagulation; aber die niedergeschlagene Tonerde löst sich leicht in einem Überschuß der Säure. Auch die Kolloidsubstanzen Gummi und Karamel wirken als Fällungsmittel.

„Diese Tonerde ist ein Beizmittel und besitzt in der Tat alle die Eigenschaften des Alauns und der gewöhnlichen Tonerdesalze. Eine 0,5 Proz. Tonerde enthaltende Lösung kann gekocht werden ohne zu gelatinieren; aber wenn sie auf die Hälfte des ursprünglichen Volums eingeengt ist, so koaguliert sie plötzlich. Wird lösliche Tonerde auf gerötetes Lackmuspapier gebracht, so gelatiniert sie und bildet einen schwachen blauen Ring um den Tropfen herum, als Anzeige einer schwachen alkalischen Reaktion. Lösliche Tonerde wird nicht durch Alkohol noch durch Zucker gefällt. Eine reine Lösung von Tonerde bleibt, wenn auch verdünnt, höchstens einige Tage lang flüssig."

„Wie Kieselsäurehydrat kann auch die kolloidale Tonerde im flüssigen und im pektösen Zustand existieren, oder sie hat eine lösliche und eine unlösliche Form, welche letztere die gallertartige Tonerde ist, wie sie durch Basen niedergeschlagen wird. Es ist klar, daß die so außerordentlich energische Wirkung der Salze, das Tonerdehydrat zum Koagulieren zu bringen, verhindern muß, daß diese Substanz je bei der Abscheidung aus einer Verbindung durch eine Base im löslichen Zustand auftreten kann."

„Lösliche Metatonerde" kann nach der Methode von CRUM erhalten werden durch Wegkochen der Essigsäure aus einer Lösung von essigsaurer Tonerde oder nach GRAHAM durch Dialyse einer durch mehrtägiges Erhitzen veränderten Lösung von essigsaurer Tonerde. Der Dialysatorinhalt enthält nach sechs Tagen noch etwas Essigsäure.

„Die Tonerde existiert hier in einem allotropischen Zustande, in welchem sie nicht mehr als Beizmittel wirkt und, wenn niedergeschlagen, eine Gallerte bildet, die durch einen Überschuß von Säure nicht gelöst wird. Die Metatonerde gleicht der Tonerde darin, daß auch sie durch ganz kleine Mengen Säuren oder Basen oder der meisten Salze koaguliert wird. CRUM fand, daß die Lösung von Metatonerde größere Mengen von essigsauren, salpetersauren und salzsauren Salzen braucht, damit Koagulation bewirkt werde, als von den vorhergehenden Substanzen. Die Lösung der

Metatonerde ist geschmacklos und ganz neutral gegen Reagenzpapier, wie ich selbst beobachtete."

„Wie die Tonerde hat somit auch diese Kolloidsubstanz eine flüssige und eine pektöse Form, die flüssige lösliche Metatonerde und die gallertartige unlösliche Metatonerde". (p. 41—45.)

GRAHAM beschreibt hierauf lösliches Eisenoxyd und Metaeisenoxyd, die den entsprechenden Tonerdekolloiden analog sind. Das Hydrosol von Ferrocyankupfer entsteht durch Mischen sehr verdünnter Lösungen von Ferrocyankalium mit Kupfersulfat (1:3000) und darauf folgende Dialyse. Gefälltes Ferrocyankupfer wird nicht durch oxalsaures Kali oder Oxalsäure, wohl aber durch ein Viertel seines Gewichts an neutralem, oxalsaurem Ammoniak gelöst. Eine 3—4 proz. Ferrocyankupfer enthaltende Lösung hat eine dunkelrötlichbraune Färbung, ist im durchfallenden Licht durchsichtig, aber im reflektierten Licht trübe. Dasselbe Aussehen hat auch Metaeisenoxyd. Eine kleine Menge Ammoniaksalz wird bei der Dialyse kräftig zurückgehalten.

Das flüssige Ferrocyankupfer kann erhitzt werden, wird aber durch fremdartige Substanzen, wie Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure (Oxalsäure und Weinsäure bei leichtem Erwärmen), leicht pektös. Essigsäure hat diese Wirkung nicht. Metallsalze koagulieren die Lösung. Die Kolloidallösung von Berlinerblau wird durch Zinksulfat etc. pektös, braucht aber größere Mengen von Alkalisalzen zur Fällung. GRAHAM beschreibt noch lösliche Verbindungen von Zucker mit Kupferoxyd, Eisenoxyd, Uranoxyd und von Zucker mit Kalk. Die letztere bildet beim Erhitzen ein festes Koagulum. Ebenso ist die Lösung von weinsaurem Kupfer in Alkali kolloidal. (p. 45—52.)

Lösliches Chromoxyd (p. 52) wird ähnlich wie die lösliche Tonerde gewonnen; nach 38 Tagen wurde die Lösung auf dem Dialysator teilweise gallertig und enthielt 1,5 Teile Säure auf 98,5 Teile Oxyd, oder 1 Äq. Säure auf 31,2 Äq. Chromoxyd. Durch Spuren von Salzen wird sie gallertig, und dann bewirkt Wasser, selbst beim Erhitzen, nicht mehr Lösung.

„Es ergibt sich also, daß die Hydrate der Oxyde aus der Tonerdegruppe im freien Zustande als zweierlei Kolloidsubstanzen auftreten können; daß zwei Arten von jedem dieser Oxydhydrate existieren, als deren Typen sich Tonerde und Metatonerde betrachten lassen, wo die eine Art sich von einem unveränderten Salz und die andere sich von einem erhitztem, essigsauren Salz

der Base ableitet; ferner, daß jeder dieser Arten zwei Formen zukommen, eine lösliche und eine unlösliche oder koagulierte. Dieses letztere Auftreten von zweierlei Formen ist wohl zu unterscheiden von dem vorher erwähnten Auftreten allotropischer Zustände eines und desselben Oxyds. Das Zukommen einer löslichen und einer unlöslichen (flüssigen und pektösen) Modifikation ist nicht auf Kieselsäurehydrat und die Oxyde der Tonerdegruppe beschränkt, sondern ergibt sich als etwas sehr verbreitetes, wenn nicht ganz allgemeines für die Kolloidsubstanzen. Die zweierlei Formen finden ihren Typus im Fibrin des Blutes.“ (p. 54.)

Die ammoniakalischen Lösungen von Kupfer- und Zinkoxyd diffundieren durch eine Scheidewand und sind deshalb nicht den Kolloidsubstanzen zuzuzählen.

Dialyse organischer Kolloidsubstanzen (p. 55 — 63). Gerbsäure wandert durch Pergamentpapier etwa zweihundertmal weniger rasch als Chlornatrium; arabisches Gummi etwa vierhundertmal langsamer.

„Die Scheidung von Kolloidsubstanzen und Kristalloidsubstanzen durch Dialyse ist somit im allgemeinen vollständiger, als nach der relativen Diffusibilität der zwei Klassen von Substanzen zu erwarten wäre“.

Vegetabilisches Gummi ist nach FREMY gummisaurer Kalk und läßt sich nach Salzsäurezusatz durch Dialyse vom Kalk befreien. 100 Teile der entstandenen Gummisäure wurden durch 2,85 Teile Kali neutralisiert. Diese Menge Kali ist nahezu äquivalent der des ursprünglich in dem Gummi enthaltenen Kalks. Wird Gummisäure bei 100° getrocknet, so ist sie unlöslich in Wasser. Gummisäure und Leim geben ölige Tropfen, welche beim Stehen eine farblose Gallerte bilden, die sich schon bei 50° verflüssigt.

Dextrin ist kolloidal, es diffundiert aber langsam durch tierischen Schleim.

Karamel. Rohes Karamel, durch Erhitzen von Rohrzucker auf 210—220° erhalten, läßt, auf den Dialysator gebracht, färbende Substanzen hindurchgehen; es bleibt die kohlenstoffreichste Substanz zurück. Eine 10 prozentige Lösung davon ist gummiartig und bildet eine zitternde Gallerte, die in Wasser vollständig löslich ist. Sie trocknet beim Verdunsten im Vakuum zu einer schwarzen, glänzenden Masse ein, welche noch wasserhaltig, zäh und elastisch ist; vollständig ausgetrocknet läßt sie sich bis 120° erhitzen und

bleibt doch noch vollständig löslich. Wird die erstgenannte Lösung aber auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, so wird sie unlöslich; lösliches und unlösliches Karamel haben dieselbe Zusammensetzung, entsprechend einer empirischen Formel: $C_{24}H_{15}O_{15}$. Flüssiges Karamel ist ganz geschmacklos, reagiert neutral und ist außerordentlich empfindlich gegen kristalloidale Reagentien. Spuren von Mineralsäuren, Alkalisalzen und Alkohol machen es pektös; das gefällte Karamel bildet dann eine bräunlich-schwarze, pulverige Substanz, die in heißem wie in kaltem Wasser unlöslich ist. „Die Gegenwart von Zucker und den intermediären braunen Substanzen schützt das flüssige Karamel in bemerkenswerter Weise vor der Einwirkung von kristalloiden Substanzen und hierauf beruht, daß die eben besprochenen Eigenschaften nicht am rohen Karamel beobachtet werden“ [1]. Pektösem Karamel läßt sich seine Löslichkeit durch verdünnte Kalilösung leicht wiedergeben; es wird darin gallertartig und löst sich beim Erwärmen. Durch Essigsäure und Dialyse wird das Kali wieder entfernt, und reines, lösliches Karamel bleibt auf dem Dialysator.

Karamel ist etwa 600mal weniger dialysabel als Chlornatrium und 200mal weniger als Zucker. Graham erinnert an die Analogie zwischen Karamel und Steinkohle: „Die Karamelbildung scheint der erste Schritt in einer Richtung, der Beginn einer Kolloidalumwandlung zu sein, welche sich nur in dem langsamen Verlauf geologischer Zeitalter vollendet (p. 61).“

Albumin. Eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Albumin aus Hühnereiern wurde dialysiert; es hinterblieb vollkommen aschenfreies Albumin; das in dieser Weise dargestellte Albumin hat schwach saure Reaktionen. Reines Albumin nach Wurtzs Verfahren hergestellt ist 1000mal weniger dialysabel als Chlornatrium; wird diese Substanz mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Natronhydrat versetzt, so dialysiert aus ihrer Lösung nur das letztere; seine Scheidung vom Albumin ist eine vollständige. Eine durch Hitze koagulierte Schicht von Albumin ist gegen Albuminlösung vollständig undurchlässig.

---

1) Es ist dies das erste Beispiel einer als solche erkannten Schutzwirkung und es ist bemerkenswert, daß diffundierende Substanzen dieselbe ausübten. Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß das Karamel sich dem kolloidalen Golde ähnlich verhält, sich aber u. a. durch die Wasserlöslichkeit seines Trockenrückstandes von diesem unterscheidet.

Weder gallertiges Stärkemehl, noch Tierleim in Wasser gelöst, noch Fleischextrakt diffundieren durch Membranen.

GRAHAM beschreibt hierauf die bekannte Scheidung der arsenigen Säure aus Kolloidalflüssigkeiten durch Dialyse (p. 63—67).

„Über den Kolloidalzustand der Materie. Es mag erlaubt sein, noch einmal auf den radikalen Unterschied zurückzukommen, welcher in dieser Abhandlung als zwischen Kolloid- und Kristalloidsubstanzen bezüglich ihrer innersten Molekularkonstitution bestehend angenommen wurde. Jede physikalische und chemische Eigenschaft ist in jeder dieser Klassen in charakteristischer Weise modifiziert. Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlaß zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisierten Masse besteht.

„Der Kolloidalcharakter wird durch das Übergehen in den flüssigen Zustand nicht aufgehoben und ist deshalb mehr, als nur eine Modifikation des physikalischen Zustandes starrer Substanzen. Einige Kolloidsubstanzen sind löslich in Wasser, wie z. B. Leim und arabisches Gummi; andere sind unlöslich, wie z. B. Gummi-Traganth. Einige Kolloidsubstanzen hinwieder bilden mit Wasser starre Verbindungen, wie z. B. Leim und Gummi-Traganth, während andere, wie z. B. Gerbsäure, dies nicht tun. In diesen Beziehungen zeigen die Kolloidsubstanzen ebenso große Verschiedenartigkeit der Eigenschaften, wie die Kristalloidsubstanzen. Ein gewisser Parallelismus erhält sich zwischen den beiden Klassen, ihrer Verschiedenheiten ungeachtet.

„Alle die bezüglich der Lösung eines Salzes oder einer Kristalloidsubstanz bekannten Erscheinungen finden sich wohl auch bei der Lösung einer Kolloidsubstanz, doch bezüglich des Grades bedeutend abgeändert. Der Vorgang wird verlangsamt; Zeit erscheint in der Tat als wesentlich für alle Veränderungen von Kolloidsubstanzen. Die Temperaturveränderung, welche sonst gewöhnlich bei Lösungsvorgängen sich zeigt, wird ganz unmerkbar. Die Kolloidsubstanz, obgleich oft in großer Menge von dem Lösungsmittel aufgelöst, ist doch nur durch eine merkwürdig geringe Kraft in Lösung gehalten. Deshalb werden Kolloidsubstanzen im allgemeinen durch Versetzen ihrer Lösung mit irgend einer Substanz der anderen Klasse ausgeschieden und gefällt. Von allen Eigenschaften der

Kolloidsubstanzen sind die langsame Diffusion, und daß sie nicht durch Kolloidalscheidewände hindurchgehen, die diensamsten zur Unterscheidung von Kristalloidsubstanzen. Kolloidsubstanzen haben schwache chemische Reaktionen, aber sie zeigen zugleich im allgemeinen viel Empfindlichkeit gegen flüssige Reagentien, wie bereits dargelegt wurde.

„Während lösliche Kristalloidsubstanzen immer stark schmecken, sind lösliche Kolloidsubstanzen in hohem Grade geschmacklos. Man kann es als fraglich betrachten, ob eine Kolloidsubstanz in den Mund gebracht überhaupt bis an die Enden der Geschmacksnerven kommt, da die letzteren vermutlich durch eine Kolloidmembran geschützt sind, welche für lösliche Substanzen von demselben physikalischen Zustand undurchgänglich ist.“ (p. 68—69).

„Eine Hinneigung zu freiwilliger Umwandlung, welche manchmal auch bei Kristalloidsubstanzen beobachtet wird, scheint der anderen Klasse von Substanzen allgemein zuzukommen. Die flüssige Kolloidsubstanz wird pektös und unlöslich durch die Berührung mit gewissen anderen Substanzen, ohne sich mit diesen zu verbinden, und oft geht jene Umwandlung schon unter dem bloßen Einfluß der Zeit vor sich. Die Substanz, welche den Übergang in den pektösen Zustand bewirkt, scheint nur etwas, was doch bevorsteht, zu beschleunigen. Und selbst unter Beibehaltung des flüssigen Zustandes kann eine Kolloidsubstanz sich merklich verändern, anstatt farblos zu bleiben opalisierend werden; und in dem pektösen Zustand kann der Grad des Gewässertseins infolge innerer Umwandlung ein anderer werden. Wie das allmähliche Vorschreiten der Veränderung bei Kolloidsubstanzen durch die Zeit bewirkt wird, bleibt späterer Untersuchung noch vorbehalten.“

„Das Äquivalentgewicht einer Kolloidsubstanz scheint stets hoch zu sein, wenn auch das Verhältnis zwischen den Elementen der Substanz ein einfaches sein mag. Gummisäure z. B läßt sich durch die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ ausdrücken, aber nach den kleinen Mengen Kalk und Kali zu urteilen, welche zur Neutralisation dieser Säure hinreichen, müssen die wahren Zahlen der Formel mehrmals größer sein. Es ist schwer zu vermeiden, die Trägheit der Kolloidsubstanzen mit ihren hohen Äquivalentgewichten in Zusammenhang zu bringen, namentlich wo die hohe Zahl durch die Wiederholung einer kleineren Zahl herauskommt. Die Frage bietet sich als eine naheliegende von selbst dar, ob das Molekül einer

Kolloidsubstanz nicht durch das Zusammentreten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sein möge, und ob die Grundlage des Kolloidalzustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge.

„Bei der Kieselsäure, welche sowohl als Kristalloid- wie als Kolloidsubstanz in Verbindung existieren kann, haben wir zwei Reihen von Verbindungen, Silikate und Co-Silikate, wo die Säure der letzteren ein viel höheres (in einem Salze 36 mal größeres) Äquivalentgewicht zu haben scheint, wie die Säure der ersteren. Der anscheinend kleine Gehalt an Säure in einer Art von Metallsalzen, wie z. B. in gewissen, roten Eisensalzen, findet seine Erklärung in dem hohen Äquivalentgewicht der darin im Kolloidzustand enthaltenen Basen. Daß eine unlösliche Kolloidsubstanz wie z. B. Berlinerblau, kleine Mengen der bei seiner Fällung anwesenden Salze mit niederreißt, mag eine ähnliche Erklärung zulassen" (p. 70 bis 71).

„An der Stelle der Härte der Kristalloidsubstanzen und des Auftretens von Kristallflächen und bestimmter Winkel an denselben zeigt sich bei den Kolloidsubstanzen eine gewisse Weichheit und eine mehr oder weniger zugerundete äußere Begrenzung. Das Kristallisationswasser der ersteren ist bei den letzteren durch Gelatinationswasser repräsentiert. Das in den gallertartigen Hydraten enthaltene Wasser wird nach CHEVREUL passend als durch „Kapillaraffinität" zurückgehalten bezeichnet, d. i. durch eine sowohl physikalischen als chemischen Charakter tragende Anziehung (p. 72).

GRAHAM gibt am Schlusse seiner bedeutungsvollen Arbeit noch eine Erklärung der Osmose, welche im Wesentlichen mit einer von LIEBIG schon früher ausgesprochenen Anschauung übereinstimmt.

Den Inhalt einer anderen wertvollen Arbeit GRAHAMs wollen wir zum größeren Teil mit des Autors eigenen Worten wiedergeben.

b) Über die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analoger Kolloidsubstanzen; von THOMAS GRAHAM[1]).

„Die in bezug auf Löslichkeit herrschenden Begriffe sind vornehmlich von Betrachtungen über kristallinische Salze abgeleitet und

1) THOMAS GRAHAM. („Aus den Proceedings of the Royal Society, 16. Juni 1864, vom Herrn Verfasser übersandt".) POGG. Ann. 1864, Bd. CXXIII, p. 529—541.

sind nur sehr unvollkommen anwendbar auf die Klasse der Kolloidsubstanzen. Kieselsäurehydrat z. B. ist im löslichen Zustand, ganz eigentlich gesprochen, ein flüssiger Körper, wie Alkohol, in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser. Wir können hinsichtlich der Kieselsäure nicht von Graden der Löslichkeit sprechen, wie von den Graden der Löslichkeit eines Salzes, es sei denn mit Bezug auf Kieselsäure im gelatinösen Zustande, welche man gewöhnlich als unlöslich betrachtet. Die Kieselsäuregallerte kann mehr oder weniger reich an gebundenem Wasser sein, wenn sie frisch bereitet ist, und sie scheint löslich zu sein im Verhältnis des Betrages ihres Wassergehalts. Eine Gallerte, welche 1 Proz. Kieselsäure enthält, gibt mit kaltem Wasser eine Lösung, welche ungefähr 1 Teil Kieselsäure in 5000 Teilen Wasser enthält; eine Gallerte, welche 5 Proz. Kieselsäure enthält, gibt eine Lösung, die ungefähr 1 Teil Säure in 10 000 Teilen Wasser enthält. Eine weniger wasserreiche Gallerte, als die zuletzt genannte, ist noch weniger löslich, und wenn endlich die Gallerte wasserfrei gemacht ist, so gibt sie weiße, wie Gummi aussehende Massen, welche ganz unlöslich zu sein scheinen, wie die leichte, staubige Kieselsäure, welche man bei der gewöhnlichen Silikatanalyse erhält, indem man eine mit Salzen beladene Gallerte trocknet.

„Das Flüssigsein der Kieselsäure wird nur durch eine bleibende Umwandlung (nämlich Koagulation oder Pektisation) affiziert, durch welche die Säure in die gelatinöse oder pektöse Form umgewandelt wird und ihre Mischbarkeit mit Wasser verliert. Das Flüssigsein ist permanent im Verhältnis zum Grade der Verdünnung der Kieselsäure und scheint durch eine niedrige Temperatur begünstigt zu werden; umgekehrt wirkt Konzentration und Temperaturerhöhung ihm entgegen. Eine flüssige Kieselsäure von 10 oder 12 Proz. wird bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden von selbst pektös, und sofort, wenn sie erhitzt wird. Eine Flüssigkeit von 5 Proz. kann fünf oder sechs Tage lang aufbewahrt werden, eine Flüssigkeit von 2 Proz. zwei oder drei Monate, und eine Flüssigkeit von 1 Proz. war noch nach zwei Jahren nicht pektös geworden. Verdünnte Lösungen von $^1/_{10}$ Proz. oder weniger werden ohne Zweifel durch die Zeit so gut wie nicht verändert und daher rührt die Möglichkeit, daß lösliche Kieselsäure in der Natur existiert. Ich muß indessen hinzufügen, daß keine Lösung von Kieselsäure in Wasser, verdünnt oder konzentriert, irgend eine Neigung gezeigt hat, K r i s t a l l e abzusetzen, sondern immer beim Trocknen

als ein kolloidaler, glasiger Hyalith erscheint. Die Bildung von Quarzkristallen bei niedriger Temperatur, wie man sie so häufig in der Natur findet, bleibt noch ein Geheimnis. Ich kann mir nur denken, daß solche Kristalle auf eine unbegreiflich langsame Weise und aus Lösungen von Kieselsäure, die außerordentlich verdünnt sind, gebildet werden. Verdünnung schwächt ohne Zweifel den kolloidalen Charakter von Substanzen und kann daher ihrer Tendenz zu kristallisieren Raum geben und sie zu entwickeln erlauben, besonders wo der einmal gebildete Kristall ganz unlöslich ist, wie beim Quarz.

„Die Pektisation von flüssiger Kieselsäure wird durch Kontakt mit pulverförmigen festen Stoffen befördert. Durch Kontakt mit gestoßenem Graphit, welcher chemisch inaktiv ist, wird die Pektisation einer 5 prozentigen Kieselsäure in einer oder zwei Stunden zustande gebracht, und die einer 2 prozentigen Kieselsäure in zwei Tagen. Eine Steigerung der Temperatur um 1,1 ^{0} C wurde während der Bildung der 5 prozentigen Gallerte beobachtet.

„Der schließlichen Pektisation der Kieselsäure geht eine stufenweise Verdickung in der Flüssigkeit selbst vorher. Das Strömen flüssiger Kolloide durch ein Kapillarrohr ist immer langsam im Vergleich mit dem Strömen von Kristalloidlösungen, sodaß ein Flüssigkeitstranspirationsrohr als ein Kolloidoskop angewendet werden kann. An einer Kolloidflüssigkeit, deren Zähigkeit veränderlich ist, wie Kieselsäure, ist der wachsende Widerstand gegen den Durchgang durch das Kolloidoskop von Tag zu Tage wahrnehmbar. Unmittelbar vor dem Gelatinieren fließt die Kieselsäure wie ein Öl.

„Eine hervorragende Eigenschaft der Kolloide ist die Tendenz ihrer Teilchen, zu adhärieren, sich zu aggregieren und zusammenzuziehen. Diese Selbstanziehung findet statt bei der allmählichen Verdickung der Flüssigkeit und führt, wenn dieselbe fortschreitet, zur Pektisation. In der Gallerte selbst schreitet die fragliche spezifische Kontraktion oder Synaeresis noch fort, indem sie Wasserabscheidung veranlaßt, zugleich mit der Trennung in einen Klumpen und ein Serum, und indem sie mit der Erzeugung einer harten, steinigen Masse von gleicher Struktur endigt, welche wasserfrei sein kann, oder doch nahezu wasserfrei, wenn man dem Wasser gestattet, durch Verdunstung zu entweichen. Die starke Synaeresis von Hausenblase, welche in einem Glasgefäß über Schwefelsäure

im Vakuum getrocknet ist, befähigt die sich zusammenziehende Gelatine, die Oberfläche des Glases aufzureißen.

„Glas selbst ist ein Kolloid und die Adhäsion von Kolloid an Kolloid scheint stärker zu sein, als die von Kolloid an Kristalloid. Wenn die Gelatine in der beschriebenen Weise auf Platten von Kalkspat oder Glimmer getrocknet wurde, so adhärierte sie nicht an der kristallinischen Oberfläche, sondern löste sich beim Trocknen ab. Polierte Glasplatten dürfen nicht in Berührung gelassen werden, wie ganz bekannt ist, wegen der Gefahr einer permanenten Adhäsion zwischen ihren Oberflächen. Die Adhäsion von Stücken glasiger Phosphorsäure aneinander dient schon lange zur Erläuterung der kolloidalen Synaeresis.

Wenn man im Sinne behält, daß die kolloidale Phasis einer Substanz das Resultat einer besonderen Anziehung und Anordnung der Moleküle ist, Eigenschaften, welche dem Stoff nie ganz fehlen, aber in einigen Substanzen vielmehr entwickelt sind als in anderen, so kann es nicht auffallen, daß die Kolloidcharaktere sich nach beiden Seiten hin bis in den flüssigen und festen Zustand geltend machen (p. 529—532).“

Graham erwähnt dann, daß gewisse flüssige Substanzen, die keinen pektisierenden Einfluß auf Kolloide ausüben, das Lösungswasser der kolloidalen Kieselsäure ganz oder teilweise ersetzen können, ohne ein Gerinnen des Kolloids herbeizuführen. Dahin gehören Salz-, Salpeter-, Essig-, Weinsäure, Zuckersyrup, Glyzerin, Alkohol. Er beschreibt dann die Herstellung einer solchen Lösung von Kieselsäure in Alkohol und das Alkogel.

„Das Alkogel oder die feste Verbindung wird leicht erhalten, indem man Massen von gelatinöser Kieselsäure, die 8 bis 10 Proz. der trocknen Säure enthält, in absoluten Alkohol einträgt und den letzteren wiederholentlich erneut, bis das Wasser des Hydrogels völlig durch Alkohol ersetzt ist. Das Alkogel ist im Allgemeinen schwach opalisierend und gleicht im Ansehen dem Hydrogel, indem es fast ganz dessen ursprüngliches Volum beibehält. Folgendes ist die Zusammensetzung eines Alkogels, welches sorgfältig aus einem 9,35 Proz. Kieselsäure enthaltenden Hydrogel bereitet war:

Alkohol	88,13
Wasser	0,23
Kieselsäure	11,64
	100,00

In Wasser getan wird das Alkogel allmählich zersetzt, indem Alkohol herausdiffundiert, und Wasser statt dessen hineintritt, so daß wieder ein Hydrogel entsteht (p. 534—535)."

„Die Schwefelsäureverbindung, das Sulphagel, ist ebenfalls interessant wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie sich bildet, und wegen der Vollständigkeit, mit der das Wasser aus dem ursprünglichen Hydrogel entfernt wird. Eine Masse Kieselsäurehydrat kann, ohne zu zerbrechen, bewahrt werden, wenn sie zuerst in Schwefelsäure, die mit 2 oder 3 Volumen Wasser verdünnt ist, getan wird und dann allmählich in stärkere Säuren gebracht wird, bis man sie zuletzt in konzentriertes Vitriolöl tut. Das Sulphagel sinkt in der letzteren Flüssigkeit unter und kann mit einem Überschuß derselben stundenlang gekocht werden, ohne seine Durchsichtigkeit oder seinen gelatinösen Charakter zu verlieren. Es ist stets etwas geringer an Volumen, als das ursprüngliche Hydrogel, aber fürs Auge nicht mehr als $^1/_5$ oder $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens. Dieses Sulphagel ist durchsichtig und farblos. Wenn ein Sulphagel stark in einem offenen Gefäß erhitzt wird, so findet man, daß die letzten Anteile des gebundenen ersten Hydrats der Schwefelsäure, um ausgetrieben zu werden, eine höhere Temperatur erfordern, als der Kochpunkt der Säure ist. Alle Kieselsäure bleibt zurück und bildet eine weiße, undurchsichtige, poröse Masse wie Bimsstein. Legt man ein Sulphagel in Wasser, so wird es bald zersetzt und das ursprüngliche Hydrogel wieder erzeugt. Unter keinen Umständen scheint eine beständige Verbindung von Schwefelsäure und Kieselsäure, von der Natur eines Salzes, gebildet zu werden. Ein Sulphagel in Alkohol gelegt, gibt schließlich ein reines Alkogel. Ähnliche Kieselsäuregallerte werden leicht gebildet mit den ersten Hydraten von Salpeter-, Essig- und Ameisensäure und sind alle vollkommen durchsichtig.

„Die Erzeugung der eben beschriebenen Kieselsäureverbindungen zeigt, daß ein Kolloid eine Affinität[1]) von weiterem Umfange besitzt, als man füglich vorher sehen konnte. Die organischen Kolloide sind ohne Zweifel mit ähnlichen, weit umfassenden Verwandtschaftskräften ausgestattet, was für den Physiologen von Interesse werden kann. Die Fähigkeit einer Masse von Kieselsäuregallerte, Alkohol oder selbst Oleïn an die Stelle von gebun-

1) Es handelt sich hier nicht um chemische Affinität und um chemische Verbindungen in dem gegenwärtig gebräuchlichen Sinne des Wortes. Siehe dieses Kapitel weiter unten. (Zs.)

denem Wasser ohne Zerstörung oder Veränderung der Form aufzunehmen, kann vielleicht einen Schlüssel abgeben für die Durchdringung der albuminartigen Substanz der Membran durch fettige und andere unlösliche Körper, welche bei der Digestion von Nahrung vorzukommen scheint (p. 535—536)."

„Die Schwäche der Kraft, welche zwei Substanzen zusammenhält, die zu zwei verschiedenen Klassen gehören, indem die eine ein Kolloid, die andere ein Kristalloid ist, ist ein Gegenstand, der Beachtung verdient. Wenn eine solche Verbindung in eine Flüssigkeit gebracht wird, so kann das überlegene Diffusionsvermögen des Kristalloids seine Trennung von dem Kolloid bewirken. So verläßt im Kieselsäurehydrat das gebundene Wasser (ein Kristalloid) die Säure (ein Kolloid), um in den Alkohol zu diffundieren, und wird der Alkohol wiederholentlich erneut, so wird alles Wasser auf diese Weise fortgeschafft, indem gleichzeitig Alkohol (ein anderes Kristalloid) die Stelle von Wasser in Verbindung[1]) mit Kieselsäure einnimmt. Die Flüssigkeit, welche im Überschuß vorhanden ist (hier der Alkohol), nimmt vollständig Besitz von der Kieselsäure. Der Prozeß kehrt sich um, wenn ein Alkogel in ein beträchtliches Volum Wasser getan wird. Dann scheidet sich Alkohol von der Verbindung infolge der Gelegenheit, welche er findet, in Wasser zu diffundieren, und Wasser, welches nun die im Überschuß vorhandene Flüssigkeit ist, nimmt wieder Besitz von der Kieselsäure. Solche Verbindungen erläutern den prädominierenden Einfluß der Masse.

„Selbst die Verbindungen der Kieselsäure mit Alkalien geben dem zersetzenden Einfluß der Diffusion nach. Die Verbindung der Kieselsäure mit 1 oder 2 Proz. Natron ist eine Kolloidlösung und erleidet allmähliche Zersetzung, wenn sie, um Kohlensäure abzuhalten, im Vakuum in einem Dialysator über Wasser gesetzt wird. Das Natron diffundiert langsam als kaustisches Natron weg und gibt das gewöhnliche braune Silberoxyd, wenn es mit dem Nitrat dieser Base geprüft wird."

„Die Pektisation flüssiger Kieselsäure und vieler anderer flüssiger Kolloide wird durch Berührung mit kleinen Quantitäten von Salzen auf eine unerklärte Weise bewirkt. Andrerseits kann die gelatinöse Säure wieder verflüssigt und ihre Wirksamkeit wieder hergestellt werden durch Berührung mit einer sehr kleinen Menge Alkali. Die letztere Umwandlung findet allmählich statt, indem

1) Vergl. Anm. p. 43.

ein Teil kaustischen Natrons, in 10 000 Teilen Wasser gelöst, 200 Teile Kieselsäure (im trocknen Zustande gerechnet) in 60 Minuten bei 100° C verflüssigt. Gelatinöse Zinnsäure wird ebenfalls leicht durch eine kleine Quantität Alkali selbst bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt. Das Alkali kann dazu noch, nachdem es das gelatinöse Kolloid verflüssigt hat, wieder von demselben durch Diffusion in Wasser auf einem Dialysator getrennt werden. Die Auflösung dieser Kolloide unter solchen Umständen kann als analog der Auflösung unlöslicher organischer Kolloide, wie sie bei der tierischen Digestion beobachtet ist, betrachtet werden, mit dem Unterschied, daß die lösende Flüssigkeit hier nicht sauer, sondern alkalisch ist. Flüssige Kieselsäure kann man als das „Pepton“ der gelatinösen Kieselsäure ansehen, und man kann von der Verflüssigung der letzteren durch eine Spur Alkali sprechen, wie von der Peptisation der Gallerte. Noch genauer können die durch Dialyse bereiteten reinen Gallerte von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure mit Albumin verglichen werden, da sie durch kleine Quantitäten von Chlorwasserstoffsäure peptisiert werden.

„Flüssige Zinn- und Metazinnsäure. Flüssige Zinnsäure wird bereitet durch Dialysieren von Zinnchlorid unter Hinzufügung von Alkali oder durch Dialyse von Natronstannat unter Zufügung von Chlorwasserstoffsäure. In beiden Fällen wird zuerst eine Gallerte auf dem Dialysator gebildet, aber wenn die Salze hinwegdiffundieren, so wird die Gallerte wieder durch die kleine Menge zurückbleibenden freien Alkalis peptisiert; das Alkali selbst kann durch fortgesetzte Diffusion entfernt werden, indem ein oder zwei Tropfen Jodtinktur die Trennung erleichtern. Die flüssige Zinnsäure wird, wenn man sie erhitzt, in flüssige Metazinnsäure verwandelt. Beide flüssige Säuren sind wegen der Leichtigkeit bemerkenswert, mit welcher sie sowohl durch Hinzufügung von wenig Chlorwasserstoffsäure als durch Salze pektisiert werden.

„Flüssige Titansäure erhalten wir, wenn man gelatinöse Titansäure in einer kleinen Quantität von Chlorwasserstoffsäure ohne Anwendung von Hitze löst und die Flüssigkeit für einige Tage auf einen Dialysator bringt. Die Flüssigkeit darf nicht mehr als 1 Proz. Titansäure enthalten, sonst gelatiniert sie von selbst, aber sie scheint beständiger, wenn sie verdünnt ist. Sowohl Titansäure, als auch die beiden Zinnsäuren liefern dieselben Klassen von Verbindungen mit Alkohol etc., wie sie bei der Kieselsäure erhalten wurden.

„Flüssige Wolframsäure. Die Dunkelheit, welche so lange über der Wolframsäure geschwebt hat, ist durch eine Untersuchung mit dem Dialysator beseitigt. Sie ist in der Tat ein bemerkenswertes Kolloid, von welchem bisher allein die pektöse Form bekannt war. Flüssige Wolframsäure wird bereitet, indem man verdünnte Chlorwasserstoffsäure vorsichtig und in einem geringen Überschuß zu einer 5 prozentigen Lösung von wolframsauren Natron fügt und die erhaltene Flüssigkeit dann auf einen Dialysator bringt. In Zwischenräumen von zwei Tagen muß die Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure 2 oder 3 mal wiederholt und die Dialyse fortgesetzt werden, um alles Alkali zu entfernen. Es ist bemerkenswert, daß die gereinigte Säure bei gewönlicher Temperatur durch Säuren, Salze oder Alkohol nicht pektisiert wird. Zur Trocknis verdampft bildet sie glasige Blättchen, wie Gummi oder Gelatine, welche zuweilen so fest an der Oberfläche der Abdampfschale haften, daß sie Teile derselben losreißen. Sie kann bis zu 200° C erhitzt werden, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren oder in den pektösen Zustand überzugehen; aber bei einer Temperatur nahe der Rotglut erleidet sie eine molekulare Veränderung, indem sie zugleich 2,42 Proz. Wasser verliert. Fügt man Wasser zur unveränderten Wolframssäure, so wird sie kleistrig und adhäriert wie Gummi, und sie bildet mit ungefähr $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser eine Flüssigkeit, welche so dicht ist, daß Glas darauf schwimmt. Die Lösung braust mit kohlensaurem Natron auf. Der Geschmack von Wolframsäure in wässeriger Lösung ist nicht metallisch oder sauer sondern vielmehr bitter und adstringierend. Lösungen von Wolframsäure, welche 5, 20, 50, 66,5 und 79,8 Proz. trockner Säure enthalten, besitzen bei 19° die folgenden Dichtigkeiten: 1,0475, 1,2168, 1,8001, 2,396 und 3,243. Im Vakuum eingedampft ist flüssige Wolframsäure farblos; aber an der Luft wird sie grünlich, augenscheinlich durch die desoxydierende Wirkung organischer Materie.

„Flüssige Kieselsäure wird am Pektisieren gehindert, wenn sie mit Wolframsäure gemischt ist, ein Umstand, der wahrscheinlich mit der Bildung der Doppelverbindungen dieser beiden Säuren zusammenhängt, welche MARIGNAC neuerdings nachgewiesen hat.

„Molybdänsäure ist bisher (wie Wolframsäure) nur in der unlöslichen Form bekannt gewesen. Kristallisiertes molybdänsaures Natron in Wasser gelöst wird durch allmähliches Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure im Überschuß ohne unmittelbare Fällung zer-

setzt. Die saure Flüssigkeit auf einen Dialysator gebracht, kann nach einigen Stunden gelatinieren, aber wird von selbst wieder flüssig, wenn die Salze hinweg diffundieren. Nach wiederholtem Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure und einer Diffusion von mehreren Tagen bleiben ungefähr 60 Proz. flüssiger Molybdänsäure im reinen Zustande zurück. Bei der Dialyse sowohl der Wolfram- als auch der Molybdänsäure ist die Osmose sehr groß, indem die sauren Lösungen zu dem zwei- oder dreifachen ihres ursprünglichen Volums anwachsen. Die infolgedessen eintretende Verdünnung bewirkt, daß die Reinigung langsam stattfindet im Vergleich zu derjenigen der Kieselsäure, bei welcher die Osmose unbeträchtlich ist. Die Lösung ist gelb, adstringierend von Geschmack, reagiert sauer auf Reagenzpapier und besitzt eine große Beständigkeit. Die Säure kann bei 100° getrocknet werden, ohne sofort ihre Löslichkeit zu verlieren. Trockne Molybdänsäure hat dasselbe gummiartige Aussehen wie Wolframsäure. Nahezu auf den Punkt erhitzt, bei welchem sie sich verflüchtigt, wird reine pulvrige Molybdänsäure noch in einer Lösung von Carbonat oder Bicarbonat von Kali unter Aufbrausen von Kohlensäuregas gelöst.

„Beide Säuren verlieren, mit Natron verbunden, ihre Kolloidalität und geben mannigfache, kristallisierbare Salze. Die reinen, flüssigen Säuren werden auch unlöslich, wenn sie einige Zeit mit Chlorwasserstoffsäure und anderen starken Säuren erhitzt werden (p. 537—541).“

2. Kolloidale Sulfide und Metalle; Folgen ihrer Entdeckung.

Wenn wir vom jetzigen Standpunkt der Erkenntnis zurückblicken auf die wesentlichsten Streitfragen über die Natur der kolloidalen Lösungen, so fällt zunächst auf, daß der Kampf der Meinungen hauptsächlich seinen Ausgang von den irreversiblen Hydrosolen genommen hat und zum Teil auf ein gegenseitiges Mißverständnis zurückzuführen ist. Es war, wie schon Kap. I erwähnt, bei den Chemikern Gebrauch, nur gröbere, heterogen erscheinende Zerteilungen, welche selbständig absetzen, als Suspensionen zu bezeichnen, die klaren, nicht absetzenden Zerteilungen aber als Lösungen, während einige Physiker Zerteilungen desselben Grades als Suspensionen bezeichneten. Nun fanden sich bald Flüssigkeiten, welche eine Zwischenstufe zwischen den Suspensionen und den Lösungen der Chemiker einnahmen. Diese bildeten meist den

Gegenstand der Meinungsverschiedenheiten und gaben gleichzeitig den Ausgangspunkt zu Untersuchungen, welche einen vorläufigen, aber noch sehr unvollständigen Einblick in die Natur der Hydrosole gewährten.

So hat BERZELIUS das Hydrosol des Arsensulfids als Suspension angesehen auf Grund der Eigenschaft desselben, nach einigem Stehen abzusetzen.

Kolloidale Sulfide. H. SCHULZE, dem wir die erste gründliche Untersuchung über kolloidale Sulfide verdanken (1882), kam auf Grund seiner Beobachtungen über kolloidales Arsensulfid zu dem Resultate, daß diese Flüssigkeit keineswegs identisch sei mit gewöhnlichen Aufschlämmungen von Arsensulfid, daß ihr Verhalten und ihre Beschaffenheit vielmehr in vielen wesentlichen Punkten übereinstimme mit den von GRAHAM beschriebenen Hydrosolen von Eisenoxyd, Tonerde etc. und nahm daher keinen Anstoß, sie als Lösungen zu bezeichnen. Die auffällige Trübung seiner Flüssigkeit hielt SCHULZE für Fluoreszenz; denn suspendierte Teilchen von Arsensulfid hätten nach ihm unter dem Mikroskop sichtbar sein müssen, während seine Flüssigkeit unter dem Mikroskop vollkommen homogen erschien [1]. Um eine Erklärung dafür zu geben, daß Lösungen des als unlöslich bekannten As_2S_3 existieren, hat SCHULZE (ähnlich wie GRAHAM) allotrope Modifikationen angenommen.

Den Mitteilungen SCHULZEs über kolloidales Arsen- und Antimonsulfid folgten alsbald andere über kolloidale Sulfide insbesondere von SPRING [1883 [2]] und später von WINSSINGER. Durch die Publikation SPRINGs über kolloidales Kupfersulfid sah sich EBELL (1883) veranlaßt, auf die Analogie hinzuweisen, die zwischen kolloidalen Sulfiden und den feinsten, nicht mehr absetzenden Aufschlämmungen von Ultramarin besteht [3]. EBELL war in der glücklichen Lage, über eine Flüssigkeit zu verfügen, die als Zwischenstufe zwischen Hydrosolen und Suspensionen angesehen werden kann. Diese Flüssigkeit enthielt Teilchen, die unter dem Mikroskop noch

1) Es ist SCHULZE kein Vorwurf zu machen daraus, daß er zwischen diffuser Zerstreuung und Fluoreszenz nicht unterschied, denn die Methode zur Unterscheidung von diffuser Zerstreuung und Fluoreszenz war damals in den Kreisen der Chemiker so gut wie unbekannt.

2) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1883, Bd. XVI, p. 1142—43; ferner SPRING und DE BOECK (Bull. de la Soc. chim. 1887, [2] Tome XLVIII, p. 165).

3) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1883, Bd. XVI, p. 2429—2432.

sichtbar waren, die aber bei langem Stehen nicht oder nur teilweise absetzten. Die Flüssigkeit war in Schichten von ca. 2 cm Dicke durchsichtig und erschien im durchfallenden Licht klar. In Übereinstimmung mit vielen irreversiblen Hydrosolen stand die Eigenschaft, daß beim Eintrocknen auf dem Wasserbade ein glänzender Firnis hinterblieb, der sich in Wasser nicht wieder völlig in der ursprünglichen Art aufschlämmen ließ; für die Natur als Suspension sprach, abgesehen von der Größe der mikroskopisch sichtbaren Einzelteilchen, der Umstand, daß der durch Salze ausgefällte Niederschlag sich in reinem Wasser in der ursprünglichen Art zerteilen ließ. — Diese Flüssigkeit müßte noch ultramikroskopisch untersucht werden auf das Vorhandensein feinerer Teilchen. — Wenn man berücksichtigt, daß die erwähnten Flüssigkeiten durch Aufschlämmen des Rohprodukts bei der zweiten Phase der Ultramarinfabrikation gewonnen wurden, bei deren erster Phase Ton mit Alkalisulfat und Kohle lange Zeit geglüht wird, so wird man es nicht für unwahrscheinlich halten, daß auch hier ein teilweise koaguliertes Hydrosol vorliegt, und daß die mikroskopisch sichtbaren Teilchen schon Flocken sind, entstanden durch Zusammenballen von unvergleichlich viel feineren Teilchen unter Einwirkung der Salze, welche beim Auslaugen des Röstguts zunächst in Lösung gehen. Dafür spricht auch die Durchsichtigkeit der Aufschlämmungen, eine Erscheinung, die man bei aufgeschlämmten Hydrogelen häufig findet, und ihr langsames Sedimentieren.

Spring, der ursprünglich die Ansicht von Schulze, die kolloidalen Sulfide seien besondere, wasserlösliche Modifikationen, teilte, schloß sich später der Anschauung von Ebell und anderen Forschern an, daß es sich hier um weitgehende Zerteilung der Materie handle, aber er brachte in Erweiterung der Arbeit von Picton und Linder und seiner eigenen über das optisch leere Wasser den äußerst wichtigen Nachweis[1]), daß noch sämtliche andere Kolloidallösungen und auch die Lösungen vieler Kristalloide den gleichen Mangel an optischer Homogenität aufweisen, wie die irreversiblen Hydrolose, gegen die sich hauptsächlich der Verdacht, heterogen zu sein, gerichtet hatte.

Kolloidales Silber. Einige vortreffliche Experimentaluntersuchungen über wasserlösliche Modifikationen des Silbers rühren

---

1) W. Spring, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 1899 (Cl. d. sc.), No. 4, p. 300—315.

von Carey Lea her und haben seinerzeit allgemeines Aufsehen erregt. Es gelang Lea 1889, einen wasserlöslichen Körper herzustellen, der über 95 Proz. Silber enthielt. Es lag nahe, diese wasserlösliche Form als allotrope Modifikation des Metalls anzusehen. Dieser Vermutung hat Lea auch durch die von ihm gewählte Bezeichnung Ausdruck verliehen.

Noch vor Lea im Jahre 1887 haben O. Loew[1]) und Muthmann[2]) kolloidales Silber hergestellt, und Muthmann hat den Nachweis geliefert, daß die von Wöhler u. a. für Silberoxydulverbindungen gehaltenen Körper Gemenge von Silberoxydverbindungen mit metallischem Silber sind. Er hat ferner aus solchen Reduktionsprodukten das darin enthaltene, kolloidale Silber mit Ammoniak ausgezogen, die Zusammensetzung desselben festgestellt und seine Eigenschaften beschrieben.

Muthmann weist auch darauf hin, daß gewissen anderen amorphen Körpern wie dem Ferrihydroxyd und dem Molybdändioxydhydrat ähnliche Eigenschaften zukommen wie dem von ihm beschriebenen, fein zerteilten Silber, und er hält es nicht für ausgeschlossen, daß den von ihm beobachteten, verschiedenen Modifikationen des Silbers verschiedene molekulare Zustände entsprechen. Der Zusammenhang mit Graham's Arbeiten scheint Muthmann entgangen zu sein, es findet sich in seiner Abhandlung kein Hinweis auf jene, wie denn auch die einzig richtige Bezeichnung für seine Flüssigkeiten „kolloidale Lösungen oder Hydrosole" von Muthmann nicht gebraucht worden ist.

Im Jahre 1890 wies Prange darauf hin, daß man das allotrope Silber Ca. Leas als wasserlösliche, kolloidale Form dieses Metalls ansehen könne und gab eine Reihe von Beweisen für die kolloidale Natur seiner Lösungen. Seit Pranges Veröffentlichungen wird das Leasche Silber mit gutem Grunde allgemein als kolloidales Silber bezeichnet.

Streitfragen über die Natur der irreversiblen Hydrosole. Gegen die Auffassung, das kolloidale Silber sei eine allotrope Modifikation dieses Metalls, wandten sich in einer ausführlichen Arbeit Barus und Schneider[3]). Ohne gerade die Möglichkeit des Vorhandenseins einer allotropen Modifikation wider-

---

1) Loew, Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1883, Bd. XVI, p. 2707.
2) Muthmann, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1887, Bd. XX, p. 983.
3) Zeitschr. f. physikal. Chemie 1891, Bd. VIII, p. 297.

legen zu können, wiesen die beiden Forscher auf die Analogie im Verhalten des kolloidalen Silbers mit demjenigen suspendierter Tonteilchen hin und brachten zahlreiche Belege dafür, daß das Silber im Zustande feiner Zerteilung vorhanden sei. BARUS und SCHNEIDER fassen die kolloidalen Lösungen als echte Suspensionen auf, bei denen sich die Sedimentation nach den Gesetzen des mechanischen Ausfallens berechnen läßt und zwar aus dem Teilchenradius, der Zähigkeit des Mediums, dem Dichteunterschied beider Körper und der Beschleunigung der Schwere.

Sie kamen zu folgendem Schlusse:

„Im Zusammenhang aller Tatsachen glauben wir schließen zu dürfen, daß der Ansicht, das kolloidale Silber bestehe aus äußerst fein zerteilten Partikelchen normalen Silbers, welche infolge der Zähigkeit des Lösungsmittels dauernd schwebend erhalten werden, keine der beobachteten Eigenschaften der kolloidalen Lösungen zuwiderspricht. Insofern nun zwingende Gründe zur Annahme eines allotropischen Moleküls kaum vorliegen, ist es einfacher, bei dem normalen Molekül stehen zu bleiben. Gleiches gilt für die kolloidalen Lösungen überhaupt [1])."

Aus einer wenig bekannten Kritik dieser Arbeit durch zwei englische Forscher, PICTON und LINDER (1892), welchen u. a. das Verdienst zukommt, gezeigt zu haben, daß man durch fortgesetzte Zerteilung der Sulfide von mechanischen Suspensionen zu kolloidalen Lösungen mit osmotischem Druck und Diffusionsvermögen gelangen kann, die denjenigen der niederen Kolloide schon nahestehen, sei hier nur eine Stelle angeführt [2]), die bezug hat auf die Arbeit von BARUS und SCHNEIDER:

„The evidence upon which most stress is laid in the above quoted paper (von BARUS & SCHNEIDER) seems to us to be decidedly inconclusive. It is also noteworthy that throughout this paper there is an assumption that if the colloidal solutions contain very finely divided particles, the solution is a fact of mere mechanical suspension and nothing more. This is evident, too, from their method of calculating the size of suspended particles. An assumption of this kind seems to us to be quite irreconcilable with fact."

---

1) In ähnlichem Sinne hat sich auch WERNICKE ausgesprochen. WIED. Ann. 1894, N. F., Bd. LII, p. 515.

2) PICTON und LINDER, Solutions and Pseudo-Solutions. Journ. of chem. Soc. 1892, p. 148.

Obgleich PICTON und LINDER mit BARUS und SCHNEIDER darin vollkommen übereinstimmen, daß es sich bei den kolloidalen Lösungen um äußerst weitgehende Zerteilungen der Materie handle, und in ihren schönen Experimentaluntersuchungen zahlreiche Belege dafür erbringen, so sind sie doch keineswegs mit der von den Autoren gegebenen Erklärung einverstanden. Sie wenden sich gegen die Auffassung der kolloidalen Lösungen als bloße Suspensionen (mere mechanical suspensions) und fassen die in den Hydrosolen enthaltenen Teilchen als große Molekularaggregate auf (PICTON und LINDER, p. 169).

LINDER und PICTON stellten vier Arten von kolloidalem Arsensulfid dar: As_2S_3 α, β, γ, δ, von denen α die größten Teilchen (noch mikroskopisch sichtbar), δ die kleinsten enthielt. As_2S_3 α, β und γ wurden beim Filtrieren durch Tonzellen von diesen zurückgehalten, δ nicht. Es findet hier keine Adsorption statt, denn wenn As_2S_3 von Tonzellen adsorbiert würde, so müßte auch δ von diesen zurückgehalten werden; die Teilchen der drei ersten Hydrosole sind vielmehr zu groß, um durch das Filter zu gehen.

Während die Hydrosole α und β nicht diffundierten, zeigten die Hydrosole γ und δ ein deutliches Diffusionsvermögen. Eine 4 prozentige Lösung von Arsensulfid hatte einen osmotischen Druck, welcher einer Wassersäule von 17 mm entsprach.

PICTON und LINDER sind der Überzeugung, daß die Teilchen, welche diffundieren und den osmotischen Druck erzeugen, identisch sind mit denjenigen, welche bei TYNDALLs Versuch ihre Anwesenheit durch Polarisation verraten. Dies ist wichtig mit Rücksicht auf die Einwände (s. dies. Kap. weiter unten), welche gegen die Anwendbarkeit der osmotischen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts erhoben werden können.

Wenn nämlich das Diffusionsvermögen zurückzuführen wäre auf die Anwesenheit von Kristalloiden, etwa durch teilweise kristalloide Löslichkeit des Arsensulfids, dann hätte dieselbe Ursache auch bei den gröberen Hydrosolen zur Geltung kommen müssen, die aber keine Spur von Diffusion und keinen osmotischen Druck aufwiesen.

Daß bei As_2S_3 δ die ganze Masse des Arsensulfids aus kleineren Teilchen besteht wie bei den übrigen, geht daraus hervor, daß es die Tonzelle durchdringt, während die drei anderen Hydrosole zurückgehalten werden.

Es ist bemerkenswert, daß LINDER und PICTON gleich in ihrer ersten Mitteilung gezeigt haben, daß alle kolloidalen Sulfide eine bestimmte Menge Schwefelwasserstoff enthalten, der durch Säurezusatz teilweise ausgetrieben werden kann. LINDER und PICTON sehen diesen Schwefelwasserstoff als chemisch gebunden an und betrachten die kolloidalen Sulfide als komplexe chemische Verbindungen von Sulfid mit SH_2. So erteilen sie auf Grund ihrer Analysen dem Schwefelkupfer die Formel $9CuS, HS$ oder $22CuS, H_2S$; dem Schwefelzink die Formel $7ZnS, H_2O$ oder $12ZnS, H_2S$; dem Schwefelquecksilber $31HgS, H_2S$ und $62HgS, H_2S$. Auch das kolloidale Arsensulfid, für welches oben abgekürzt die Formel As_2S_3 gebraucht wurde, enthält gebundenen Schwefelwasserstoff im Verhältnis 8 (oder 16) $As_2S_3 . 1H_2S$. Die Löslichkeit einiger Sulfide in Schwefelwasserstoffwasser wird auf die Bildung von komplexen Hydrosulfiden zurückgeführt.

Bekanntlich hat JORDIS neuerdings einen ganz ähnlichen Standpunkt bezüglich der kolloidalen Kieselsäure (und der Kolloide im allgemeinen) vertreten, indem er z. B. das Kieselsäurehydrosol nicht als kolloidale Lösung der Kieselsäure, sondern als Lösung einer chemischen Verbindung derselben ansieht[1]). Übrigens hat schon GRAHAM die Lösungen der kolloidalen Kieselsäure in sehr wenig Alkali als Silikate angesehen und ihnen die Bezeichnung Colli-Silikate oder Co-Silikate beigelegt.

Neue Hydrosole der Sulfidgruppe wurden in größerer Zahl hergestellt von WINSSINGER (beinahe alle kolloidalen Sulfidlösungen), von E. A. SCHNEIDER (kolloidales Goldsulfid und Zinnsulfid u. a.), kolloidale Oxyde von GRIMAUX, SPRING, BILTZ u. a.

Hydrosole der Metalle wurden hergestellt von FARADAY, LEA, O. LOEW, MUTHMANN, LOBRY DE BRUYN, ZSIGMONDY, LOTTERMOSER (Hg, Bi, Cu, Pt, Pd, Rh), von BREDIG nach einer ganz originellen Methode durch Zerstäubung des Metalles im elektrischen Lichtbogen unter Wasser (Pt, Au, Pd, Ag, Cd, etc.). Die zahlreichen Hydrosole der Metalle, welche BREDIG auf diesem Wege hergestellt hat, wandte er zu einer sehr wertvollen kontaktchemischen Untersuchung an, die geeignet war, neues Licht zu werfen auf eine Reihe von vorher unerklärten Erscheinungen, welche bei organischen Fermenten und Enzymen beobachtet worden waren. Die Analogie geht so weit, daß vielfach dieselben Stoffe, welche als heftige Blut-

1) JORDIS, loc. cit. Kap. III weiter oben und Kap. XX.

gifte bekannt sind und dessen katalytische Wirksamkeit herabsetzen, als heftige „Gifte“ auch die katalytische Wirkung des kolloidalen Platins oder Goldes zu lähmen vermögen.

Als bemerkenswerte Methode zur Herstellung von hochprozentigen und reversiblen Hydrosolen ist noch die von PAAL[1]) zu nennen, dem es u. a. gelungen ist, alkalilösliches, kolloidales Gold mit mehr als 93 Proz. Au zu gewinnen.

Neuere Forscher wie GUTBIER, KÜSPERT, HENRICH, BILLITZER, BLAKE, DONAU u. A. haben dann in Anlehnung an bekannte Methoden noch die Zahl der Methoden zur Herstellung von Metallhydrosolen sehr vermehrt und unter anderem gezeigt, daß zahlreiche Reduktionsmittel dafür geeignet sind, wie denn auch jedes energische Reduktionsmittel, welches nicht selbst koagulierend auf das Hydrosol einwirkt, oder jedes, welches eine Schutzwirkung ausübt, geeignet ist, Hydrosole der Edelmetalle oder Analoga zum CASSIUSschen Purpur zu erzeugen, wenn man die wesentlichsten, jetzt bekannten Vorschriften einhält: eine genügende Verdünnung und hinreichende Reinheit der Reagentien, oder die Anwendung von Schutzkolloiden, welche die Vereinigung der Einzelteilchen hintanhalten.

Bemerkenswert ist die von DONAU entdeckte Darstellung von kolloidalem Golde durch Einleiten von Kohlenoxyd in eine verdünnte Goldchloridlösung, bei welcher Schutzkolloide ausgeschlossen werden können[2]).

CASSIUSscher Purpur. Über den unter dem Namen CASSIUSscher Purpur bekannten, ammoniaklöslichen, tiefroten Niederschlag, welchen man beim Mischen von verdünnten Lösungen von Goldchlorid und Zinnchlorür nach einiger Zeit enthält, existiert eine ganze Literatur. Da dieser Körper für die Erkenntnis vieler Kolloide Bedeutung gewonnen hat, so muß ich mit einigen Worten auf ihn zu sprechen kommen, wenn auch nur das Wichtigste hier erwähnt werden kann[3]).

---

1) PAAL, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1902, Bd. XXXV, p. 2236.

2) Die Übereinstimmung dieser Goldlösung mit den hier besprochenen (Kap. VII) ist eine weitgehende; die etwas größere Empfindlichkeit der DONAU'schen Goldlösung dürfte auf ihren größeren Gehalt an Wasserstoffionen zurückzuführen sein. DONAU, Wien. Akad. Ber., Bd. CXIV, Abt. IIa. 1905.

3) Ausführlicheres darüber findet man in meiner Abhandlung: Die chemische Natur des CASSIUSschen Purpurs. LIEBIGS Ann. 1898, Bd. CCCI, p. 362—387.

Schon zu BERZELIUS Zeiten existierten zwei verschiedene Anschauungen über die Natur dieses Körpers. BERZELIUS schreibt selbst darüber in seinem Lehrbuche der Chemie[1]):

„Es ist noch nicht ausgemacht, in welchem Zustande sich das Gold im Purpur befindet. Mehrere Chemiker sehen es als metallisch, nur mit dem Zinnoxyd gemengt, an; wenn jedoch ein, mit irgend einem Pulver gemischtes Goldsalz reduziert wird, so gibt das Gemenge zwar ein ziegelrotes Pulver, welches kein metallisches Ansehen, aber welches doch nicht die klare, durchsichtige Farbe des Purpurs hat; und wenn der Purpur in einer kleinen Retorte geglüht wird, nimmt er dieselbe ziegelrote Earbe an, zum Beweis, daß das Gold beim Glühen die metallische Form wieder angenommen hat".

und weiter unten (p. 245):

„Daß der Goldpurpur weder metallisches Gold, noch Goldoxyd enthält, findet man daraus, daß er in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, welches das eingemengte Metall unaufgelöst lassen oder mit dem Goldoxyd Knallgold bilden würde. Die Ammoniakauflösung ist eine dunkelrote Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sich bei freiwilliger Verdunstung des Ammoniaks als eine Gallerte niederschlägt."

BERZELIUS sah auf Grund seiner Untersuchungen den Purpur als eine chemische Verbindung von Zinnoxyduloxyd mit purpurnem Goldoxyd an. Wie man sieht, hat BERZELIUS auf die Homogenität des Purpurs großes Gewicht gelegt, und gerade die klare, durchsichtige Farbe des Niederschlags und seine Löslichkeit in Ammoniak haben ihn bestimmt, den Purpur nicht als Gemenge von fein zerteiltem Gold- und Zinnsäure, dessen Farbe ihm bekannt war, anzusehen.

Es ist von großer Wichtigkeit, sich das vor Augen zu halten, denn ein großer Teil der anorganischen Chemie hat sich entwickelt zu einer Zeit, wo derartige Gesichtspunkte Geltung hatten, und eine beträchtliche Anzahl Körper sind als chemische Verbindungen beschrieben worden, die man heute als kolloidale Gemenge oder Kolloidverbindungen, oder als kolloidale Lösungen, oder als Absorptionsverbindungen ansehen würde.

Die Streitfrage nach der Natur des CASSIUSschen Purpurs beschäftigte später noch viele Forscher — ich nenne nur GAY LUSSAC, DEBRAY, GOLFIER BESSEYRE, MÜLLER —, ohne daß eine end-

1) 2. Aufl., übersetzt von BLÖDE und PALMSTEDT, 1823, Bd. II, p. 244.

gültige Entscheidung getroffen worden wäre, denn die Hauptstütze von BERZELIUS, die Ammoniaklöslichkeit des Purpurs, blieb dabei unberücksichtigt. Erst E. A. SCHNEIDER erklärte die Lösung des CASSIUSschen Purpurs richtig als ein Gemenge der Hydrosole von Gold- und Zinnsäure, und es gelang mir unabhängig davon den Beweis, daß der Purpur keine chemische Verbindung sei, durch Synthese desselben aus seinen Bestandteilen zu erbringen.

Durch einfaches Mischen der Hydrosole von Gold- und Zinnsäure konnte ich CASSIUSschen Purpur mit allen seinen wesentlichen Eigenschaften erhalten. Daß hierbei die Zinnsäure mit dem Golde nicht eine chemische Reaktion eingeht, folgt aus der Indifferenz des metallischen Goldes gegen kolloidale Zinnsäure und verwandte Körper, zweitens aber aus dem Umstande, daß durch die Gegenwart von Zinnsäure weder Absorptionsspektrum noch Intensität der Farbe des kolloidalen Goldes im mindesten verändert werden. Letzteres hätte aber eintreten müssen, wenn das Gold eine chemische Verbindung eingegangen wäre (wie bei der Behandlung mit Chlor, Cyankalium etc., wobei die rote Farbe in kurzer Zeit verschwindet). Dennoch hat das Gold sein Verhalten gegen Reagentien durch die Gegenwart von Zinnsäure weitgehend verändert; es erleidet durch Elektrolytzusätze keine Farbenänderung[1]), sondern fällt mit der Zinnsäure gemeinsam als purpurroter, ammoniaklöslicher gallertiger Niederschlag aus und verhält sich in dieser Hinsicht genau so, als ob es mit der Zinnsäure chemisch verbunden wäre.

Kolloidale Gemenge, die chemische Verbindungen vorgetäuscht haben. Die umfangreichen Versuche, welche zu dem eben erwähnten Resultate führten, wurden angestellt mit dem Bewußtsein, daß es sich hier um eine Entscheidung von allgemeiner Bedeutung handle. Wenn es nämlich gelang, einwandfrei nachzuweisen, daß der CASSIUSsche Purpur nicht als chemische Verbindung aufzufassen ist, wie der hervorragendste Chemiker seiner Zeit angenommen hatte, so mußte es für eine sehr große Zahl von Körpern, welche als chemische Verbindungen beschrieben worden waren, fraglich erscheinen, ob hier wirklich chemische Verbindungen vorlägen. Ich selbst hielt es zu Beginn meiner Untersuchung über den CASSIUSschen Purpur für wahrscheinlich, daß hier eine chemische Verbindung von saurem Charakter vorliege, die ihre Ammoniaklöslichkeit

1) Bekanntlich wird das reine, rote Goldhydrosol durch Elektrolytzusätze sofort unter Blaufärbung koaguliert und setzt dann metallisches Gold ab, verhält sich also ganz anders wie der CASSIUSsche Purpur (vgl. p. 12, 13, u. 65).

der Bildung eines löslichen Salzes verdanke, wurde aber zu dem Resultate geführt, daß es sich um eine innige Mischung von kolloidalem Gold und kolloidaler Zinnsäure, oder um eine „Kolloidverbindung" von Gold- und Zinnsäure handelt, welche ihre Ammoniaklöslichkeit der peptisierenden Wirkung der Alkalien verdankt. Indem ich mich der Sprache der älteren Chemiker bediente, verlieh ich der Verallgemeinerung dieser Erkenntnis Ausdruck durch den Satz: Ein Gemenge von kolloidalen Körpern kann sich unter Umständen wie eine chemische Verbindung verhalten, und die Eigenschaften [1]) des einen Körpers können in solchen Gemengen durch diejenigen des anderen verdeckt werden [2]).

Die Bezeichnung „kolloidales Gemenge" wählte ich damals, um mit besonderem Nachdruck hervorzuheben, daß es sich hier nicht um eine Verbindung im Sinne der Chemiker handle. Später gebrauchte ich im Anschluß an VAN BEMMELENs Bezeichnung „Absorptionsverbindung" den Ausdruck Kolloidverbindung [3]) für solche kolloidale Gemische, bei welchen beide Bestandteile Kolloide sind, um die innige Vereinigung der beiden kolloidalen Körper anzudeuten.

Es muß aber hier hervorgehoben werden, daß nicht nur Kolloidverbindungen oder kolloidale Gemenge, bei denen zwei Kolloide vereinigt sind, irrtümlich als chemische Verbindungen

---

1) Hier ist mit „Eigenschaften" hauptsächlich das Verhalten gegen Reagentien gemeint.

2) BREDIG hat mir (Anorganische Fermente, I. Aufl., p. 20) vorgeworfen, daß mein Satz auf einer unscharfen Definition des Begriffes chemische Verbindung beruhe. Hierzu möchte ich nur bemerken, daß ein seit langem bestehender Begriff sich durch eine neue Definition nicht ohne weiteres aus der Welt schaffen läßt. Ein Chemiker, dem man auf Grund einer Definition beweisen wollte, daß ein von hervorragenden Autoritäten als chemische Verbindung beschriebener Körper keine solche ist, wird eher die Richtigkeit der betreffenden Definition bezweifeln als annehmen, daß jene Autoritäten sich geirrt hätten, noch dazu, wenn der Beweis nicht auf experimenteller Grundlage geführt wird. Es ist aber ein althergebrachtes und im vorliegenden Falle von BERZELIUS angewandtes Unterscheidungsmerkmal zwischen einem Gemenge und einer chemischen Verbindung, daß die Bestandteile des ersteren sich durch Lösungsmittel leicht trennen lassen, die der letzteren dagegen nicht. Ich erinnere nur an das bekannte Beispiel von Eisen und Schwefel: aus dem Gemenge beider Körper läßt sich durch geeignete Lösungsmittel der Schwefel (oder das Eisen) entfernen, aus der Verbindung FeS dagegen nicht. — Daß jenes Merkmal bei Kolloiden zur Unterscheidung von Gemenge und chemischer Verbindung nicht herangezogen werden darf, wird durch den Inhalt meiner Arbeit bewiesen und durch obigen Satz indirekt zum Ausdruck gebracht.

3) ZSIGMONDY, Verh. d. Gesellsch. Deutscher Naturforscher u. Aerzte (Hamburg) 1902, p. 168—172.

beschrieben worden sind, sondern auch Mischungen oder Absorptionsverbindungen von Kristalloiden mit Kolloiden und sogar kolloidale Lösungen verschiedener Körper, insbesondere von Metallen in geschmolzenen Salzen.

So erwähnen KIRCHHOFF und BUNSEN[1]), sodann H. ROSE[2]) ein blaues Kaliumsubchlorid K_2Cl, das sich bei Berührung mit Wasser in KCl und KHO zerlegt unter Wasserstoffentwicklung. Die Wahrscheinlichkeit ist sehr groß, daß es sich hier nur um eine kolloidale Lösung von Kalium in Chlorkalium handelt umso mehr, als BRONN[3]) gezeigt hat, daß auch die roten und blauen Lösungen von Kalium, Natrium etc. in Ammoniak höchst wahrscheinlich als kolloidale Lösungen aufzufassen sind. Das gleiche gilt von Natriumsubchlorid Na_2Cl, welches H. ROSE beschrieben hat, und vom Rubidium- und Cäsiumsubchlorid (KIRCHHOFF u. BUNSEN). Diese Subchloride stören die Elektrolyse geschmolzener Salze, die Metalle lösen sich unter Färbung der Schmelze in derselben auf. Es ist bemerkenswert, daß BUNSEN und KIRCHHOFF (wie auch ROSE) durch das homogene Aussehen ihrer farbigen geschmolzenen Salze, „die weder mit bloßem Auge, noch unter dem Mikroskope die geringste Spur einer metallischen Substanz erkennen ließ“, zu der Annahme von chemischen Verbindungen geführt wurden.

Neuerdings hat R. LORENZ[4]) auf die Analogie dieser „Verbindungen“ mit den (ebenfalls bei der Elektrolyse geschmolzener Salze störenden) „Metallnebeln“ hingewiesen, und es kann als nahezu erwiesen gelten, daß es sich hier wie dort um kolloidale Lösungen der Metalle in geschmolzenen Salzen handelt.

Man kann nach dem Gesagten für eine Anzahl von Körpern, welche als chemische Individuen beschrieben worden sind, als wahrscheinlich annehmen, daß die betreffenden chemischen Verbindungen nicht existieren. Zum Teil ist der Nachweis dafür bei einzelnen Körpern von einigen Forschern — auch unabhängig von einander — bereits geführt worden.

Als Beispiele seien angeführt[5]):

---

1) KIRCHHOFF und BUNSEN, POGG. Ann., 1861, Bd. CXIII, p. 345.

2) H. ROSE, POGG. Ann., 1863, Bd. CXX, p. 1.

3) BRONN, DRUDES Ann. 1905, Bd. XVI, p. 166.

4) R. LORENZ. Eine ausführliche Zusammenstellung der Beobachtungen von R. LORENZ über die Metallnebel findet sich in dessen Monographie „Elektrolyse geschmolzener Salze“, Teil II. Halle a. S., W. KNAPP (s. daselbst p. 57).

5) Die Literaturangaben finden sich teils in meiner zitierten Abhandlung teils in LOTTERMOSER: Über anorganische Kolloide. Stuttgart.

1) Alle Körper, bei denen der eine Bestandteil ein Metall, der andere ein kolloidales Oxyd, ein kolloidales Salz oder sonst ein Schutzkolloid ist:

CASSIUSscher Purpur als kolloidales Gemisch von kolloidalem Gold und kolloidaler Zinnsäure.

Das purpurne Goldoxyd und dessen angebliche Verbindungen (BERZELIUS, BUCHNER) als kolloidales Gold mit Verunreinigungen.

Die Lösungen des schwefligsauren Goldoxyduls (beobachtet von KRÜSS und CLEMENS WINKLER) als kolloidales Gold durch SO_2 reduziert (ZSIGMONDY).

Silberpurpur, als Gemisch von kolloidalem Silber und kolloidaler Zinnsäure, synthetisch hergestellt von LOTTERMOSER.

Silberoxydul und dessen Salze, die von WÖHLER, v. d. PFORDTEN u. A. beschrieben worden sind; aufgeklärt von MUTHMANN als Mischungen, die ihre Farbe dem kolloidalen Silber verdanken.

In diese Gruppe von Kolloidverbindungen gehören noch die vielen Analoga zum CASSIUSschen Purpur, welche wegen ihres hohen Metallgehalts als kolloidale Metalle beschrieben worden sind z. B.:

Das kolloidale Silber von CA. LEA, das kolloidale Gold, Silber, Platin, Palladium etc. von PAAL; das kolloidale Quecksilber von LOTTERMOSER u. A. m.

2) Viele Körper, die aus zwei kolloidalen Oxyden zusammengesetzt sind und zuweilen als Oxyduloxyde oder als chemische Verbindungen eines sauren Oxyds mit einem basischen angesehen worden sind.

So hat BERZELIUS das Zinnsesquioxyd beschrieben und dessen Ammoniaklöslichkeit als beweisend für die Existenz dieser Verbindung angesehen [1]). Dieser Körper kann aber als CASSIUSscher Purpur angesehen werden, in dem Gold durch Zinnoxydul ersetzt ist [2]).

Ebenso gibt es eine ganze Reihe von Zinnsäuren — Zwischenstufen zwischen Ortho- und Metazinnsäure — jede mit ihren besonderen Reaktionen, die als kolloidale Gemenge oder Kolloidverbindungen der beiden äußersten Glieder dieser Reihe angesehen werden können [3]). Es hieße aber die Zahl der scheinbaren chemischen Verbindungen ins unendliche vermehren, wenn man jeden

1) Zinnoxydul löst sich nicht in Ammoniak.

2) ZSIGMONDY, LIEBIGS Annalen 1898, Bd. CCCI, p. 386.

3) ZSIGMONDY, Ibid. p. 372.

derartigen Körper als besonderes Hydrat oder als besondere allotrope Modifikation der Zinnsäure beschreiben wollte, und dennoch wird heute noch ähnliches bei anderen kolloidalen Niederschlägen vielfach gemacht.

Das eigentümliche Verhalten des Zinns gegen eisennitrathaltige Salpetersäure, von LEPÉZ und STORCH beschrieben, kann unter Annahme des Vorhandenseins eines kolloidalen Gemenges von Eisenoxyd und Zinnsäure in Lösung erklärt werden.

Durch Mischen der Lösungen von positiven und negativen Hydrosolen können, wie PICTON und LINDER sowie LOTTERMOSER gezeigt haben, Niederschläge erhalten werden, die, wenn einer der Bestandteile ein saures, der andere ein basisches Oxyd enthält, leicht für salzartige, chemische Verbindungen beider gehalten werden könnten und wohl auch vielfach dafür gehalten worden sind.

Es haben hier insbesondere die Arbeiten von W. BILTZ[1]) aufklärend gewirkt, der die Allgemeinheit dieser Reaktionen bewiesen hat. Wie BILTZ sehr richtig bemerkt, ist die Annahme einer salzartigen Bindung ausgeschlossen, wenn der negative Bestandteil metallisches Gold ist, welches genau ebenso wie die anderen negativ geladenen Kolloide, mit positiven gemischt, Niederschläge gibt.

Die wichtigsten Resultate von BILTZ sind die folgenden: Entgegengesetzt geladene Hydrosole fällen sich auch ohne Elektrolytzusätze gegenseitig aus; gleichartig geladene fällen sich nicht aus; (letzteres mit einigen Ausnahmen bei negativ geladenen kolloidalen Lösungen z. B. von Selen und Gold, in welchen Fällen BILTZ das Eintreten chemischer Reaktionen annimmt).

Ferner fand BILTZ, daß bei der gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide ein Optimum der Fällungswirkung zu bemerken ist. Bei Überschreitung der günstigsten Fällungsbedingungen nach beiden Seiten hin, findet überhaupt keine Ausfällung statt. (Schutzwirkung.)

3. Hierher gehören auch die organischen Verbindungen von Oxyden mit Eiweißkörpern und dergl. So hat PAAL[2]) gezeigt, daß die alkalischen Lösungen der Schwermetallsalze von Proteïnstoffen nicht, wie man annahm, das Schwermetall in sogenannter organischer Bindung enthalten, sondern als kolloidale Oxyde, welche

---

1) W. BILTZ, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1904, Bd. XXXVII, p. 1111.
2) PAAL, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1902, Bd. XXXV, p. 2205.

durch die schützende Wirkung der Eiweißsubstanz oder der Abbauprodukte in Lösung gehalten werden.

Alle diese Erwägungen und Tatsachen geben eine gute Ergänzung zu der Lehre von den Absorptionsverbindungen, welche von van BEMMELEN[1]) in jahrelanger, gründlicher Arbeit ausgebildet worden ist, und deren hierhergehörige Resultate wir in zwei Sätzen andeuten wollen:

Die Mehrzahl der Hydrogele enthält ihr Wasser nicht chemisch gebunden sondern absorbiert (oder „adsorbiert"); Hydrogele von Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure und Zinnsäure, etc. sind nicht Hydroxyde dieser Elemente, sondern sie sind „Absorptionsverbindungen" von Oxyd und Wasser in wechselnden Verhältnissen.

Die Hydrogele vermögen in Wasser gelöste Säuren, Alkalien, Salze, etc. zuweilen in solcher Menge durch Absorption aufzunehmen und festzuhalten, daß die entstandenen Produkte sogar chemische Verbindungen vorzutäuschen vermögen.

Im Anschluß an die Untersuchungen von VAN BEMMELEN haben BILTZ und BEHRE neuerdings gezeigt[2]), daß die Verbindung von arseniger Säure mit Eisenoxyd, welche BUNSEN für ein basisches Ferriarsenit $4Fe_2O_3$, As_2O_3, $5H_2O$ hielt, tatsächlich eine Absorptionsverbindung[3]) im Sinne VAN BEMMELENs ist.

W. BILTZ hat an dieses Ergebnis auch einige interessante Betrachtungen über die Wirkung von Toxin und Antitoxin angeknüpft und gezeigt, daß man auch diese Reaktionen als Absorptionserscheinungen auffassen kann.

Auch W. PAULI macht — anknüpfend an die grundlegenden Arbeiten EHRLICHs — darauf aufmerksam[4]), daß die Reaktionen

---

1) VAN BEMMELEN, Landw. Vers.-Stat. 1888, Bd. XXXV, p. 69—136.
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1888, T. VII, p. 37—118.
Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1894, Bd. V, p. 466.
Ibid. 1896, Bd. XIII, p. 283.
Ibid. 1898, Bd. XVIII, p. 14 und 98.
Ibid. 1899, Bd. XX, p. 185.
Ibid. 1900, Bd. XXIII, p. 111 und 321.
Ibid. 1903, Bd. XXXVI, p. 380.
Ibid. 1904, Bd. XLII, p. 265.

2) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1904, Bd. XXXVII, p. 3138. Mitteilung von W. BILTZ.

3) Von BILTZ und anderen Forschern wird meist das Wort Adsorption gebraucht; um v. BEMMELEN zu ehren, der sich ein besonderes Verdienst um dieses Gebiet erworben hat, benütze ich den von ihm gewählten Ausdruck „Absorption".

4) WOLFGANG PAULI, Wandlungen in der Pathologie durch die Fortschritte der allgemeinen Chemie. Festvortrag. Wien 1905, M. PERLES.

zwischen Toxin und Antitoxin auf die gegenseitige Beeinflussung verschiedenartiger Kolloide zurückgeführt werden können, und daß der Kolloidalchemie hier ein großes Arbeitsfeld eröffnet wird.

Die Zahl der scheinbaren chemischen Verbindungen, bei welchen die Kolloide eine Rolle spielen, ist nach obigen Ausführungen eine sehr große. Man kann hier unterscheiden zwischen:

1. Kolloidalen Lösungen von Metallen in Kristalloiden (z. B. „Natriumsubchlorid"; „Silberoxydulsalze"; „schwefligsaures Goldoxydul" etc.);

2. Absorptionsverbindungen, wie die Hydrogele selbst; oder solche, bei welchen ein Kristalloid von einem Hydrogel aufgenommen wird, die insbesondere von VAN BEMMELEN eingehend studiert worden sind;

3. Kolloidverbindungen, bei welchen zwei Kolloide zu einem neuen, durch Lösungsmittel, ohne Aufhebung des Kolloidcharakters, nicht mehr trennbaren Gemisch vereinigt sind.

Nebenher kann hier nur erwähnt werden, daß zahlreiche, wenn auch keineswegs alle Erscheinungen in der Färberei auf derartige Reaktionen zwischen Kolloiden untereinander oder Kolloiden und Kristalloiden zurückzuführen sind[1]). Die Farblacke sind teils zu den Kolloidverbindungen, teils zu den Absorptionsverbindungen zu zählen; nur selten dürften wirkliche chemische Verbindungen oder etwa feste Lösungen vorliegen.

Kolloidales Gold. Im Jahre 1857 beschrieb M. FARADAY[2]) verschieden gefärbte Flüssigkeiten, welche er durch Reduktion von Goldchloridlösungen mit Phosphor erhalten hatte, und die wir heute als kolloidale Lösungen oder Hydrosole des Goldes bezeichnen würden, eine Bezeichnung, die FARADAY nicht gebrauchen konnte, weil damals der Begriff „kolloidale Lösung" noch nicht existierte.

Seine Methode war noch sehr unvollkommen und führte ihn zu Flüssigkeiten, die bald rot, bald blau oder violett erschienen; zu Flüssigkeiten, die meist ihren Goldgehalt absetzten, manchmal aber zu sehr beständigen Hydrosolen. Alle diese Flüssigkeiten erlitten beim Aufkochen eine bemerkenswerte Veränderung: sie färbten sich tiefer, die roten wurden violett, die violetten blau; ihre Trübung nahm zu, ihre Beständigkeit dagegen ab; alle aber

---

1) Vergl. z. B. KRAFFT, Ber. 1899, Bd. XXXII, p. 1008; ZACHARIAS, Zeitschrift f. physikal. Chemie 1902, Bd. XXXIX, p. 468; BILTZ, Göttinger Nachr. 1904, Heft 1.

2) FARADAY, Phil. Trans. 1857, p. 154.

gaben einige Zeit nach dem Aufkochen einen Bodensatz. Diesem Bodensatz wandte FARADAY seine besondere Aufmerksamkeit zu; er erwies sich in vielen Fällen, gleichgültig, ob er aus aufgekochten Flüssigkeiten gewonnen war oder nicht, und ob er blaue, violette oder rote Färbung zeigte, als metallisches Gold, trotz seines dem Edelmetalle sehr unähnlichen Aussehens. Diese Untersuchungen führten FARADAY zur Überzeugung, daß die Flüssigkeiten ihre Farbe dem in ihnen enthaltenen, feinst zerteilten Golde verdankten; er wies weiterhin durch einen direkten Versuch (Vereinigung von Sonnenstrahlen mittelst einer Sammellinse) das Vorhandensein einer diffusen Zerstreuung nach, die oft genug eine reine Goldfarbe zeigte.

Eine besondere Stütze für die Richtigkeit seiner Anschauungen gab FARADAY durch den unabhäng von obigen Versuchen geführten Nachweis, daß reines, metallisches Gold — welches er durch elektrische Zerstäubung eines Golddrahtes in Wasserstoff etc. als dünnen Überzug auf Quarz und Glas erhielt — in der Durchsicht dieselben Farben besitzt wie die erwähnten, goldhaltigen Flüssigkeiten.

Die inhaltsreiche Arbeit FARADAYs scheint in Kreisen derjenigen Chemiker, die sich dafür zunächst hätten interessieren sollen, bis 1898 vollkommen unbekannt geblieben zu sein. Ich habe keine einzige Abhandlung über Goldrubinglas oder über den CASSIUSschen Purpur gelesen, in welcher FARADAY zitiert worden wäre[1]). Als Beispiel möge hier nur ein Ausspruch von E. A. SCHNEIDER[2]) angeführt werden aus seiner Abhandlung über den CASSIUSschen Purpur:

„Für sich allein ist das Hydrosol des Goldes wahrscheinlich nicht länger als einige Minuten beständig. Bis jetzt sind alle Versuche, es entweder direkt oder aus Purpurlösung darzustellen, gescheitert. Namentlich hoffte man durch Behandlung der Purpurlösung mit konzentrierter Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgender Dialyse die Zinnsäure vom Golde zu trennen. Dies gelingt auch in der Tat, aber man findet das Gold in koaguliertem Zustande im Dialysator vor, nachdem die Säure nebst der entsprechenden Zinnverbindung diffundiert ist. Die Gegenwart des Zinnhydrosols ist mithin für die Existenz des Goldhydrosols unbedingt nötig."

1) Ebensowenig wird er von denjenigen Forschern, welche sich mit der Natur des „Silberoxyduls" und verwandter Körper befaßten, erwähnt.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, Bd. V, p. 82.

Dies ist geschrieben worden von E. A. SCHNEIDER, der nicht nur das kolloidale Silber in besonders reiner Form herzustellen lehrte, sondern auch große Geschicklichkeit in der Herstellung anderer kolloidaler Lösungen besaß. Wir verdanken ihm u. a. die Hydrosole einiger Sulfide der Edelmetalle, Organosole des Silbers, des Goldsulfids, kolloidales Eisenphosphat u. a. m.

Man ersieht daraus, daß es keineswegs leicht war, solange die wesentlichsten Bedingungen nicht bekannt waren, das Hydrosol des Goldes frei von Zinnsäure herzustellen, und ich mußte, da mir die Arbeiten FARADAYS unbekannt waren, und ich selbst mit Reduktionsmitteln arbeitete, die weniger energisch reduzierten, wie der von FARADAY verwandte Phosphor, alle Schwierigkeiten überwinden, die zur Herstellung einer haltbaren, genügend reinen und homogenen, roten kolloidalen Goldlösung erforderlich waren.

Eine Goldlösung von solcher Beschaffenheit war unbedingt erforderlich, um die Frage über die chemische Natur des CASSIUSschen Purpurs endgültig entscheiden zu können.

Erst eine eingehende Literaturdurchsicht, die ich nach Vollendung meiner diesbezüglichen Experimentaluntersuchung und vor Publikation[1]) derselben vornahm, führte mich auf FARADAYS Arbeit, die ich aus der Vergessenheit, in die sie geraten war, hervorholte.

Meine kolloidalen Goldlösungen wiesen nun die erforderlichen Eigenschaften auf, welche der Chemiker an die Homogenität und Beständigkeit einer Lösung (im herkömmlichen Sinne des Wortes [s. Einleitung]) zu stellen gewohnt ist. Die Versuche, die zu ihrer Herstellung führten, lehrten mich auch den Einfluß kennen, welchen gewisse Verunreinigungen des Wassers auf die Beschaffenheit des Goldhydrosols ausüben.

Während gewisse Kolloide die Bildung des roten Goldhydrosols außerordentlich begünstigen, machen es andere, wenn sie auch nur spurenweise vorhanden sind, geradezu unmöglich, eine brauchbare, kolloidale Goldlösung zu gewinnen. Zu den ersteren gehört z. B. die kolloidale Zinnsäure; ihrer Gegenwart ist es zu danken, daß das Gold bei der Reduktion verdünnter Goldchloridlösungen mit Zinnchlorür nicht als brauner oder schwarzer Niederschlag herausfällt, sondern einen roten Niederschlag, den CASSIUSschen Purpur, gibt. Ein anderes, das kolloidale Gold bei seiner Entstehung schützendes Kolloid ist von FARADAY entdeckt und mit

1) LIEBIGS Annalen 1898, Bd. CCCI, p. 29.

„Gallerte“ (jelly) bezeichnet worden. LOBRY DE BRUYN hat 1898 die Gelatinegallerte als Schutzkolloid charakterisiert. PAAL hat dann 1900 gezeigt, daß die Lysalbinsäure und Protalbinsäure ebenfalls derartige, schützende Eigenschaften besitzen.

Für meine Zwecke war aber die Abwesenheit fremder Kolloide erforderlich; erst wenn ich ein von nachweisbaren Mengen fremder Kolloide freies Hydrosol des Goldes in Händen hatte, konnte ich die Synthese des CASSIUSschen Purpurs ausführen und zeigen, wie die Reaktionen der kolloidalen Goldlösung durch die Gegenwart anderer Kolloide beeinflußt werden kann.

Durch den Ausschluß schützender Kolloide wurde aber die Empfindlichkeit des Reaktionsgemisches derartig erhöht, daß ich auch für die Abwesenheit der in den meisten Sorten destillierten Wassers vorhandenen und das Hydrosol im Moment der Entstehung zerstörenden Kolloide sorgen mußte. (Vergl. auch Kap. VII.) Dies geschah durch nochmalige Destillation unter Anwendung eines Silberkühlers zur Kondensation des Wassers, oder auch durch mehrfaches Ausfrieren des destillierten Wassers.

Die bei genauer Befolgung meiner Vorschrift gewonnene kolloidale Goldlösung ist hochrot und sehr beständig; sie hält im Gegensatz zu FARADAYs Flüssigkeiten Erhitzung bis zur Siedetemperatur und Aufkochen aus, ohne sich dabei zu verändern, und hält sich nahezu ganz unverändert monate-, oft auch jahrelang. Bei Zusatz der meisten Elektrolyte[2]) zeigt sie einen lebhaften Farbenumschlag in blau und setzt dann das Gold als äußerst feines Pulver ab. Die Gegenwart fremder Kolloide bestimmter Art verhindert sowohl Farbenumschlag wie Ausfällung des Goldes. Es genügen dazu oft ganz minimale Zusätze, z. B. 0,0001 Proz. Gelatine, welche die Viskosität der Flüssigkeit keineswegs in irgend merklicher Weise erhöhen. Damit war eine naheliegende Vermutung, die man aus einigen Beobachtungen FARADAYS[3]) oder LOBRY DE BRUYNs hätte folgern können, daß das zugesetzte Kolloid durch Erhöhung der Zähigkeit des Mediums wirke und

1) Rec. des Trav. Chim. d. Pays-Bas 1900, T. XIX, p. 236.

2) Eine Ausnahme hiervon machen Ammoniak, Cyankalium und Ferrocyankalium.

3) FARADAY hatte Goldchlorid mit Gallerte (jelly) eintrocknen lassen und gefunden, daß die durch metallisches Gold rot gefärbte Gallerte mit Salz keinen Farbenumschlag zeigt, im Gegensatz zu den ohne Gallerte hergestellten „ruby fluids“. FARADAY hat aber nicht mitgeteilt, aus welchem Kolloid die Gallerte hergestellt worden war. Auch war ihm entgangen, daß dieselbe Wirkung, welche die steife Gallerte ausübt, von minimalen Spuren einer Leimsubstanz ausgeübt werden kann.

das Sedimentieren des Goldes verhindere, widerlegt; denn nicht das Sedimentieren, sondern das Koagulieren des Goldes wird verhindert. Es handelt sich hier um eine gegenseitige Beeinflussung des metallischen Goldes und des Schutzkolloids, auf die später zurückgekommen werden soll[1]).

Schutzwirkung vieler Kolloide und die Goldzahl. Es ist mir durch weitere Verfolgung dieser Reaktionen gelungen, auf eine bis dahin so gut wie unbekannte allgemeine Eigenschaft vieler Kolloide, das Koagulieren typischer, irreversibler Hydrosole zu verhindern, aufmerksam zu machen, und ein relatives Maß für die Schutzwirkung der Kolloide auf die hochrote kolloidale Goldlösung durch Ermittlung der Goldzahl zu gewinnen[2]).

Es muß aber hier eingefügt werden, daß A. Lottermoser und E. von Meyer schon früher gefunden hatten, daß Hühnereiweiß und Blutserum die Fällung des kolloidalen Silbers durch Kochsalz ganz oder teilweise zu verhindern vermögen[3]), und daß Lottermoser diese Reaktion weiter verfolgt hat[4]).

Als „Goldzahl" wurde diejenige Anzahl Milligramm Kolloid bezeichnet, welche eben nicht mehr ausreicht, den Farbenumschlag

---

1) Tatsachen auf diesem Gebiet sind schon lange bekannt (z. B. die Löslichkeit von Albuminaten der Schwermetalle in Alkali; die Eigenschaft der Gelatine, Fällungen von Sulfiden der Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff zu verhindern), aber man hat derartige Schutzwirkungen meist entweder als chemische Reaktionen gedeutet oder angenommen, daß die Viskosität der betreffenden Kolloide einen gebildeten Niederschlag in Suspension halte. — Darauf, daß es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft der Kolloide handle, für die ein quantitativer Ausdruck gefunden werden kann, habe ich in der zitierten Arbeit meines Wissens zuerst aufmerksam gemacht.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1901, Bd. XL, p. 697. Nicht jede kolloidale Goldlösung ist für diesen Zweck geeignet. Die durch Reduktion von Goldchlorid mit Phosphor erhaltene ist es nicht aus Gründen, die ich erst später werde mitteilen können. Sie giebt vielfach andere Goldzahlen.

3) Journal f. prakt. Chemie 1897, N. F., Bd. LVI, p. 242. Die Verfasser schreiben darüber: „Worauf diese Tatsache beruht, vermögen wir noch nicht anzugeben; die Bildung eines Silberalbuminats erscheint ausgeschlossen." In einem mit W. O. unterzeichneten Referate dieser Arbeit in der Zeitschr. f. physikal. Chemie 1898, Bd. XXVI, p. 368 steht darüber folgendes: „Es ist medizinisch die Tatsache ermittelt worden, daß kolloidales Silber in Salbenform u. a. vom Organismus aufgenommen wird, während die in den Säften vorhandenen Salze die Lösungen des kolloidalen Silbers fällen. Die Verf. stellen zunächst fest" etc. und in der dazugehörigen Anmerkung sagt W. O. folgendes: „Es handelt sich hier vermutlich um Bildung komplexer Silberverbindungen nach Art der Silberverbindungen der Imide; solchen Stoffen gegenüber verhält sich das Silber wie ein unedles Metall und löst sich eventuell unter Mitwirkung freien Sauerstoffs leicht auf".

4) Journal f. prakt. Chemie 1905, N. F., Bd. LXXI, p. 296.

von 10 ccm hochroter, kolloidaler Goldlösung in Violett bei Zusatz von 1 ccm 10%iger Kochsalzlösung zu verhindern[1]).

Es zeigten sich dabei enorme Unterschiede zwischen den einzelnen Kolloiden, wie man aus beistehender Tabelle entnehmen kann.

Tabelle 1.

Goldzahlen einiger Handelskolloide (nach ZSIGMONDY).

Kolloid	Goldzahl	Bemerkungen
Gelatine	0,005—0,01	
Russischer Leim . . .	0,005—0,01	
Kölner Leim	0,005—0,01	
Knochenleim	0,005—0,01	
Hausenblase	0,01—0,02	
Kaseïn	0,01 [2])	Wässerige Lösung durch einige Tropfen NH_3 vermittelt.
Albumin aus Eiern . .	0,15—0,25 0,1—0,2	Zwei verschiedene Handelssorten.
Gummi arabicum Ia .	0,15—0,25	
,, ,, IIa .	0,1	
,, ,, IIIa .	0,5—4	
Carrageen	0,5—1	
Tragant	ca. 2	
Dextrin	6—12 10—20	Zwei Handelssorten.
Weizenstärke	ca. 4—6 [2])	
Kartoffelstärke	,, 25 [2])	
Stearinsaures Natrium . .	10	bei ungefähr 60° C.
,, ,, . .	0,01	bei Siedehitze.
Oleïnsaures Natrium . .	0,4—1	
Alte Zinnsäurelösung . .	∞	
Harnstoff	∞ kleiner als 500	bei gewöhnlicher Temperatur. bei Siedehitze.
Rohrzucker	∞	
Gummi arabicum, ausgesucht in Stücken . .	0,4—0,6	

In der genannten Abhandlung sind die Bedingungen angegeben, welche eingehalten werden müssen, um nach der erwähnten Methode übereinstimmende Goldzahlen für ein bestimmtes Schutzkolloid zu erhalten. Es wird darin ausgeführt, welchen Einfluß die Verdünnung, die Temperatur und die Versuchsdauer auf die Werte der Goldzahl ausüben. Es wird ferner gezeigt, daß alle

1) Die Schutzwirkung würde besser durch reziproke Goldzahlen zum Ausdruck gebracht werden. Dann hätte Carrageen die Schutzwirkung 1—2, Gelatine 100—200 und Rohrzucker die Schutzwirkung 0.

2) Bloß einmal bestimmt ohne Kontrole.

Lösungen von Schutzkolloiden mit der Zeit eine Veränderung erleiden, derart, daß ihre Wirksamkeit zurückgeht, bei einigen sogar bis zum Verschwinden des Goldschutzes.

Von Fr. N. Schulz und mir wurden dann die Goldzahlen einiger nach den Regeln der physiologischen Chemiker durch fraktioniertes Fällen gewonnener Bestandteile des Hühnereiweiß festgestellt [1]. Es zeigte sich, daß die Goldzahl sehr geeignet ist, die Globuline, Albumine etc. näher zu charakterisieren und auf das Vorhandensein gewisser Verunreinigungen zu prüfen. Die bedeutenden Unterschiede in den Werten der Goldzahlen von kristallisiertem und amorphem Albumin etc. erkennt man aus nachstehender Tabelle [2].

Sehr bemerkenswert war das Verhalten eines Körpers, den wir gewöhnlich in der zweiten Albuminfraktion in reichlicher Menge erhielten und „verunreinigenden Körper" nannten, der für sich allein (ohne Anwesenheit von Salzen) die kolloidale Goldlösung blau färbte und es unmöglich machte, die Goldzahl des kristallisierten Albumins zu bestimmen, solange er als Verunreinigung in demselben enthalten war.

In einer vorzüglichen Arbeit von Zunz [3] sind dann die Goldzahlen der primären Albumosen (Produkte der Pepsinverdauung von Eiweiß, welche neben sekundären Albumosen und Peptonen z. B. in Wittes Pepton vorhanden sind) festgestellt worden. Zunz hat die Goldzahlen der Protalbumose und Heteralbumose sehr genau bestimmt und die sehr bemerkenswerte Entdeckung gemacht, daß die Synalbumose, ganz ähnlich wie der oben erwähnte, „verunreinigende Körper", die kolloidalen Goldlösungen an sich blau färbt.

Von W. Biltz [4] wurden die Goldzahlen einiger anorganischer Kolloide und von Biltz, Much und Siebert die Goldzahlen einiger Sera und Antitoxine [5] bestimmt. Die Verfasser benützen die Goldzahl, um die Abnahme an Eiweißgehalt beim Schütteln mit Eisenoxyd annähernd festzustellen. Es ergab sich, daß salzhaltige Eiweißlösungen weniger Eiweiß an Eisenoxydgel abgeben als dialysierte. Der physiologische Salzgehalt schützt demnach

1) Hofmeisters Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 1902, Bd. III, p. 138 bis 160.

2) Zusatz von NaOH zu Eiweißsorten mit geringem Goldschutz erhöht deren Schutzwirkung sehr bedeutend.

3) Archives internat. de Physiologie 1904, Vol. I, p. 427.

4) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1902, Bd. XXXV, p. 4437.

5) Experimentelle Beiträge zu einer Absorptionstheorie der Toxinneutralisierung. Behrings Beiträge zur experimentellen Therapie 1904, Heft 10.

Tabelle 2.

Goldzahlen einiger Eiweißfraktionen und Albumosen.

Kolloid	Goldzahl	Autoren	Bemerkungen
Globulin	0,02—0,05	SCHULZ u. ZSIGMONDY	Aus Hühnereiklar durch fraktionierte Fällung erhalten.
Ovomukoid . . .	0,04—0,08	Dieselben	
Kristall. Albumin .	2—8	Dieselben	
Amorphes Albumin .	0,03—0,06	Dieselben	
Frisches Eiklar . .	0,08—0,15	Dieselben	
Albumin von Merck .	0,1—0,3	Dieselben	
Heteroalbumose . .	0,01—0,075	E. ZUNZ	Primäre Albumosen aus WITTEs Pepton (nach PICKs Methode isoliert).
Protalbumose . . .	1,60—3,36	Derselbe	
Synalbumose [1]) . .		Derselbe	
WITTEs Pepton [2])		Derselbe	

Eiweiß bis zu einem gewissen Grade gegen Absorption durch Hydrogele.

Die Verfasser fanden ferner, daß die Goldzahlen von Nährbouillon und Giftlösungen sich nicht näher bestimmen lassen, weil dieselben mit kolloidalen Goldlösungen, auch ohne Zusatz von Elektrolyten, sofort Blaufärbung erzeugen, ein Verhalten, welches mit dem der Synalbumose und mit dem Verhalten von WITTEs Pepton übereinstimmt (siehe weiter oben). Es wurde von BILTZ, MUCH und SIEBERT hervorgehoben, daß diese Reaktion charakteristisch für Peptone [3]) zu sein scheint. Wachstum von Bakterien verändert die Nährbouillon, und sie erhält wieder die Eigenschaft eines Schutzkolloids.

Wie schon weiter oben erwähnt, hat W. BILTZ beobachtet, daß entgegengesetzt geladene Kolloide sich gegenseitig ausfällen, wenn sie in bestimmten Mengen gemischt werden; verwendet man einen Überschuß des einen oder anderen Kolloids, so wirkt dieser Über-

1) Die Synalbumose wirkt nicht schützend sondern blau färbend auf das kolloidale Gold. 0,64—2,24 mg Synalbumose genügen nach ZUNZ, um 10 ccm Goldlösung violett zu färben bei Abwesenheit von Salzen. Diese Reaktion der Synalbumose wird verhindert durch die Gegenwart von Protalbumose, Kaseïn, Albumin, nicht aber durch Heteroalbumose, trotz ihrer hohen Schutzwirkung.

2) Verhält sich ähnlich wie Synalbumose, nur wirkt es noch stärker koagulierend auf kolloidales Gold. 0,24—0,64 mg Pepton WITTE üben dieselbe Wirkung aus, wie 0,64—2,24 mg Synalbumose. (ZUNZ.)

3) Unter „Peptone“ werden hier wohl nur die Handelsgemische gemeint sein, nicht aber die Peptone der physiologischen Chemiker.

schuß als Schutzkolloid. Ähnliches haben BECHHOLD[1]), NEISSER und FRIEDEMANN[2]) bezüglich der Ausfällung von Mastix durch positive Hydrosole, Farbstofflösungen u. dgl. festgestellt. Auch bei der gegenseitigen Fällung von sauren und basischen Farbstoffen treten Schutzwirkungen ein, wenn man einen Überschuß des einen oder anderen Farbstoffes über die zur Fällung nötige Menge verwendet.

Durch diese Tatsachen gewinnen einige Beobachtungen, die ich schon vor mehreren Jahre machte, aber noch nicht näher studieren konnte, an Interesse. Ich fand, daß kolloidales Gold und basische Farbstoffe wie Fuchsin (oder Methylviolett, Methylenblau etc.) sich gegenseitig zuweilen quantitiv ausfällen, daß manchmal aber die Reaktion zwischen beiden Körpern ausbleibt oder sehr unvollständig verläuft. Ich dachte damals an eine Schutzwirkung durch Verunreinigungen, es ist aber ganz gut möglich, daß bei den ungünstig verlaufenen Versuchen das von BILTZ und den anderen Forschern näher charakterisierte Optimum der Fällungswirkung überschritten war. Aus den Niederschlägen läßt sich der Farbstoff durch Alkohol wieder ausziehen (nicht aber durch Wasser). Es hinterbleibt auf dem Filter ein Pulver von Goldfarbe, das nicht näher untersucht worden ist.

Andere Forscher haben dann gezeigt, daß die Schutzwirkung einzelner Kolloide bis zu einem gewissen Grade auch auf gröbere Zerteilungen sich erstreckt[3]). ARTHUR MÜLLER hat diesen Nachweis bezüglich einer Suspension von rotem Phosphor geführt[4]). Daß hier nur eine oberflächliche Analogie mit dem Goldschutze vorliegt, ist sofort ersichtlich, wenn man die beiden Schutzwirkungen mit einander vergleicht. So genügen 0,025 — 0,05 mg Gelatine, um 50 ccm kolloidales Gold vollkommen zu schützen, dagegen reichen 25 mg desselben Kolloids (also das 500 bis 1000fache obiger Menge) noch nicht aus, um die Ausflockung von 50 ccm Phosphorsuspension durch Kochsalz vollkommen hintanzuhalten. Ferner verhindert Rohrzucker die Fällung von Phosphor, nicht aber den Farbenumschlag der kolloidalen Goldlösung.

---

1) BECHHOLD, Zeitschr. f. physikal. Chemie 1904, Bd. XLVIII, p. 385.

2) NEISSER und FRIEDEMANN, Münchener med. Wochenschr. 1903, No. 11.

3) Z. B. haben NEISSER, FRIEDEMANN und BECHHOLD Schutzwirkungen bei Bakteriensuspensionen festgestellt.

4) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1904, Bd. XXXVII, p. 11.

Neuerdings haben ARTHUR MÜLLER und PAUL ARTMANN[1]) die geringsten Mengen Schutzkolloid festgestellt, welche erforderlich sind, um die Ausfällung einiger irreversibler Hydrosole As_2S_3, CdS etc. durch Kochsalzlösung zu verhindern. — Ich gebe die Tabelle hier wieder.

Tabelle 3.

Metallsulfidlösung			Geringste Kolloidmenge in mg					
Substanz	Gehalt	Verwendet cm^3	Caseïn	Gummi	Leim	Hausenblase	Albumin	Dextrin
As_2S_3 . . .	0,05 %	5	0,16	0,32	0,4	0,55	2,5	50
CdS	0,1 %	3	0,65	1,15	1,8	1,5	8	∞
Ag_2S . . .	0,05 %	5	0,06	0,13	0,18	0,18	0,6	∞

Man ersieht aus der Tabelle, daß die Schutzkolloide Gummi, Leim, Dextrin etc. auf die kolloidalen Sulfide eine ähnliche, schützende Wirkung ausüben wie auf kolloidales Gold, daß aber der quantitative Ausdruck der Schutzwirkung von Kolloid zu Kolloid wechselt. Rohrzucker übt, wie auf Gold, auch auf Sulfide keinen Schutz aus. — Weiter wurde von MÜLLER und ARTMANN beobachtet, daß Leimlösungen mit den kolloidalen Lösungen von Cadmium- und Arsensulfid unter bestimmten Bedingungen Fällungen geben.

Gerade so wie EBELL bezüglich der kolloidalen Sulfide, und BARUS und SCHNEIDER bezüglich des kolloidalen Silbers, so haben STÖCKL und VANINO[2]) bezüglich des kolloidalen Goldes den Nachweis zu erbringen gesucht, daß es sich hier nur um Suspensionen feiner Teile handle. — Sie haben damit, wie schon BREDIG und COEHN[3]) hervorgehoben, und wie auch aus obigen Ausführungen hervorgeht, nichts wesentlich Neues gebracht: ich selbst hatte meine Flüssigkeiten als weitgehende Zerteilungen des Metalles aufgefaßt, wie schon aus der Einleitung zu meinem ersten Vortrag über diesen Gegenstand[4]) hervorgeht. Gegen die Bezeichnung Suspension

1) Österr. Chemiker-Ztg. 1904, Bd. VII, p. 149—151.

2) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1899, Bd. XXX, p. 98.

3) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1900, Bd. XXXII, p. 129—132.

4) Zeitschr. f. Elektrochem. 1898, Bd. IV, p. 546: „Herr Dr. BREDIG hat uns gestern eine Reihe von interessanten Eigenschaften des elektrischen Lichtbogens vorgeführt. Er erhielt u. a. durch Zerstäuben von Metallen unter Wasser dunkel gefärbte Flüssigkeiten, in denen die Metalle so fein zerteilt waren, daß man sie für gelöst halten könnte; es sind das aber keine Lösungen, denn sie verlieren nach längerem Stehen zum Teil ihren Metallgehalt· Zerteilt man die Metalle noch weiter, so gelangt

mußte ich mich aber wehren, weil meine Flüssigkeiten nach ihrer Beständigkeit und Homogenität unter den Begriff kolloidale Lösung und nicht unter den herkömmlichen Begriff der Chemiker „Suspension" fallen.

Die Diskussion zwischen STÖCKL und VANINO und mir gab LOBRY DE BRUYN Veranlassung zu einigen sehr bemerkenswerten Äußerungen[1]) über kolloidale Lösungen. LOBRY DE BRUYN berechnete aus dem Molekulargewicht der löslichen Stärke deren Molekulardurchmesser (annähernd 5 $\mu\mu$) und machte darauf aufmerksam, daß Teilchen dieser Größe nach LORD RAYLEIGH groß genug sind, um einfallendes Licht zu polarisieren.

Am Schlusse dieses Abschnittes muß noch auf die wertvollen Arbeiten von SCHULZE, LOTTERMOSER und v. MEYER, PICTON und LINDER, HARDY, SPRING, BILLITZER, QUINCKE, FREUNDLICH u. A. verwiesen worden, welche zum Zwecke hatten, die Gesetzmäßigkeiten der Koagulation durch Elektrolyte festzustellen, und bei welchen mit Vorliebe die kolloidalen Sulfide und Metalle als Versuchsobjekte verwendet wurden. Diese Studien haben im Anschlusse an frühere Arbeiten von SCHEERER, F. SCHULZE, SCHLOESING, BARUS, BODLÄNDER über Klärung von Tontrübungen zu einer näheren Unterscheidung zwischen Ausflockung und Sedimentation[2]) geführt und die Beziehungen zwischen der Ausflockung von Tonteilchen und der Koagulation irreversibler Hydrosole (vergl. Kap. I) ermittelt. Daß die beiden zuletzt erwähnten Vorgänge nicht identisch sind, wurde in Kap. I gezeigt. Es herrscht zur Zeit noch keinerlei Einigkeit über die eigentlichen Ursachen, welche der Koagulation zugrunde liegen, wie ohne weiteres aus dem Vergleich der Anschauungen von BILLITZER, QUINCKE, FREUNDLICH und JORDIS hervorgeht.

Es mag nur nebenbei bemerkt werden, daß die Elektrolyte nicht nur Pektisation oder Koagulation, sondern auch Peptisation der Kolloide bewirken, und daß eine ausreichende Theorie der Kolloide nicht bloß den einen dieser Vorgänge betrachten darf. Gerade bei diesen Vorgängen beeinflußt übrigens die Natur der zerteilten Substanz und die Anwesenheit von Spuren fremder Be-

---

man zu Flüssigkeiten, die nicht mehr absetzen, zu kolloidalen Lösungen von Metallen. Von solchen Lösungen waren bisher nur diejenigen des Silbers von CA. LEA bekannt."

1) Rec. des trav. chim. Pays-Bas. 1900, Tome XIX, p. 251—258.

2) Vergl. z. B. SPRING, Bull. d. l'Ac. roy. de Belgique, 1900, No. 7, p. 468; s. ferner Anm. p. 26.

standteile (die auch durch chemische Einwirkung entstehen können) das Verhalten des Hydrosols in höchstem Maße, und es können, so lange diese Umstände unberücksichtigt bleiben, Verallgemeinerungen leicht zu Täuschungen führen.

3. Einige Fragen, die Natur der Hydrosole betreffend.

Es hat sich allmählich mehr und mehr die Überzeugung Bahn gebrochen, daß die kolloidalen Lösungen im wesentlichen feine Zerteilungen ursprünglich fester Körper sind, und es herrscht höchstens eine Meinungsverschiedenheit darüber, ob die das Licht polarisierenden Einzelteilchen in einigen derselben als sehr große Moleküle im Sinne von PICTON und LINDER und LOBRY DE BRUYN [1]) oder als feine Teilchen eines ursprünglich festen Körpers aufzufassen sind [2]).

Im ersteren Falle wären die betreffenden Hydrosole als kristalloide Lösungen mit sehr hohem Molekulargewicht, im letzteren mit BREDIG u. A. als heterogene Gebilde im Sinne der Phasenlehre aufzufassen, wobei man sich vor Augen halten müßte, daß auch die homogenen Lösungen der Kristalloide tatsächlich nur scheinbar homogen sind. (Vergl. Einleitung p. 6.)

Die erwähnte Frage besitzt zweifellos ein hohes, theoretisches Interesse; ihrer einwandfreien Entscheidung stehen aber zur Zeit sehr große Schwierigkeiten entgegen. Wie BREDIG hervorgehoben hat [3]), kann die osmotische Trennungsarbeit bei kolloidalen Lösungen zurückgeführt werden auf teilweise kristalloide Löslichkeit des Kolloids, auf kristalloide Verunreinigungen, auf elektrische Ladung der Einzelteilchen. Solange also diese Einflüsse im einzelnen nicht festgestellt sind, wird man aus dem Ergebnis der osmotischen Methoden nicht mit Sicherheit auf das Molekulargewicht der gelösten Kolloide schließen können.

Es wäre aber die Entscheidung der Frage, ob in den Kolloidlösungen oder in einigen derselben große Moleküle vorliegen, speziell für die kinetische Theorie von großer Wichtigkeit; denn

1) Vergl. auch NERNST, Theoretische Chemie, 3. Aufl., p. 383.

2) Eine andere Frage, ob die Teilchen in den Hydrosolen fest oder flüssig sind, läßt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit entscheiden. QUINCKE nimmt letzteres an. Vergl. Kap. XX, woselbst auch die von JORDIS aufgeworfene Frage, ob im Hydrosol dieselbe Substanz vorliegt wie im Hydrogel kurz besprochen werden wird.

3) Anorganische Fermente p. 11.

gerade die sehr großen Moleküle, welche einige Forscher in den Hydrosolen annehmen, würden am ehesten ermöglichen, auf rein experimentellem Wege wichtige Folgerungen jener ausgezeichneten Theorie zu bestätigen.

Aus den Resultaten zahlreicher physikalisch-chemischer Untersuchungen geht, unabhägig von jeder Theorie hervor, daß die osmotische Volumenergie[1]), welche bei Kristalloidlösungen einen Teil der Erscheinungen beherrscht, gegenüber den Einflüssen der elektrischen und chemischen Energie, der „Oberflächenenergie"[2]) (und vielleicht noch anderer, nicht näher erkannter Energiearten) in den Hintergrund treten. In dem Zurücktreten oder Fehlen der Volumenergie[3]) stimmen die Hydrosole mit den echten Suspensionen überein, dagegen macht sich abermals ein Unterschied geltend zwischen den zuletzt genannten Zerteilungsarten: Während die elektrische Energie und die Oberflächenenergie noch wesentlich sind für das Gesamtverhalten der ersteren und Reaktionen ermöglichen, die den chemischen täuschend ähnlich sind, verschwindet bei letzteren ihr Einfluß gegenüber demjenigen der Schwerkraft. (Vergl. Kap. I.) Das Verhalten suspendierter grober Pulver wird fast nur mehr durch rein mechanische Einflüsse bestimmt, und die Geschwindigkeit, mit welcher ihre Teilchen zu Boden sinken, läßt sich nach den Gesetzen des mechanischen Ausfallens berechnen[4]).

Es wird, ehe eine ausreichende Theorie der kolloidalen Lösungen geschaffen werden kann, erforderlich sein, durch umfassende Experimentaluntersuchungen die Einflüsse der Energiearten, welche bei den Hydrosolen als wesentlich in Betracht kommen, in jedem speziellen Falle festzustellen; es sind bereits gute Anfänge dazu gemacht worden. Ich brauche hier nur an die Arbeiten von VAN BEMMELEN, SPRING, PATERNO, BARUS und SCHNEIDER, PICTON und LINDER, LOBRY DE BRUYN, BREDIG, BRUNI und PAPPADA,

---

1) Über die Ausdrücke Volumenergie, Oberflächenenergie, Distanzenergie vergl. OSTWALD, Grundriß der allgemeinen Chemie, III. Aufl., p. 53, 247, 251.

2) Dieser Ausdruck ist nur deshalb unter Anführungszeichen gesetzt, weil er leicht zu der Vorstellung führen könnte, daß nur die Oberfläche der in den Hydrosolen enthaltenen Teilchen zur Wirkung komme. Es handelt sich hier um eine Wirkung der Teilchen selbst gegeneinander und gegen das umgebende Medium, auf deren Vorhandensein wir aus zahlreichen Beobachtungen schließen können. Dieselbe Energieart wird aber bei makroskopischen Gebilden als Oberflächenenergie in Erscheinung treten.

3) welches ebensowohl im Sinne von OSTWALD, BREDIG, wie im Sinne von LOBRY DE BRUYN gedeutet werden kann.

4) Vergl. BERUS und SCHNEIDER, loc. cit., p. 287.

LOTTERMOSER, BILTZ, BILLITZER, QUINKE, FRIEDEMANN u. A. zu erinnern, welche die Erkenntnis der Kolloide sehr gefördert und auch Fragen aufgeworfen haben, welche Beachtung verdienen.

Fassen wir die Hydrosole als weitgehende Zerteilungen ursprünglich fester Körper auf, so ergeben sich sogleich weitere Fragen, von denen einige mit Hilfe der Ultramikroskopie sich entscheiden lassen.

1. Sind die in den kolloidalen Lösungen enthaltenen Teilchen unabhängig voneinander, oder enthält die kolloidale Lösung ein Netzwerk oder Raumgitter von untereinander zusammenhängenden Fäden, dünnen Wänden etc.? Zu letzterer Anschauung würde man geführt, wenn man den Vorgang bei der Auflösung eines Kolloids als bloße Quellungserscheinung auffassen wollte. Wir werden sehen, daß diese Anschauung sich nicht bestätigt hat soweit man in Hydrosolen Teilchen sehen kann, sind sie frei beweglich.

2. Schweben die Teichen ruhig in der Flüssigkeit, oder fallen sie unter dem Einflusse der Schwerkraft langsam zu Boden, oder haben sie vielleicht eine mehr oder weniger lebhafte Eigenbewegung? Ist letzteres der Fall, welcher Art ist dann die Bewegung, ist sie oszillatorisch oder translatorisch? In welchem Verhältnis stehen die zurückgelegten Wegstrecken zu den Dimensionen der Teilchen? Ist die Bewegung eine vorübergehende, durch den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden hervorgebracht, oder eine andauernde?

3. Welche Farbe besitzen die Einzelteilchen, ist eine Beziehung zwischen Teilchengröße und Farbe zu erkennen?

4. Welche Größe besitzen die Einzelteilchen? — Können kolloidale Lösungen bei sorgfältiger Bereitung so homogen hergestellt werden, daß die besten optischen Methoden die Hauptmenge des zerteilten Körpers nicht mehr erkennen lassen, oder ist in allen Fällen ihre Heterogenität mit Hilfe des Lichtstrahls nachweisbar?

Fragen dieser Art sollen in der nachstehenden Experimentaluntersuchung in einzelnen, bestimmten Fällen beantwortet werden; es soll darin auch die Entscheidung getroffen werden über eine Frage, welche die Veranlassung zu dieser Untersuchung gegeben hat:

Bekanntlich hat FARADAY in allen von ihm untersuchten Goldhydrosolen sowie in allen Rubingläsern das Auftreten einer diffusen Lichtzerstreuung nachgewiesen (siehe weiter oben). Er sah darin einen Beweis, daß das Gold in diesen Flüssigkeiten nicht

gelöst, sondern in feiner Zerteilung vorhanden sei. Obgleich ich nun durch den unabhängig von FARADAY geführten Nachweis, daß der rotfärbende Körper in meinen Flüssigkeiten metallisches Gold ist, zu derselben Anschauung wie FARADAY gelangt war, daß es sich hier um fein zerteiltes Gold handle, hielt ich doch, gestützt auf meine Erfahrungen, die optische Inhomogenität für ein zufälliges Merkmal der Hydrosole, hervorgerufen durch gröbere Teilchen des im wesentlichen bis zur Homogenität zerteilten (also gelösten)[1]) Körpers. Die Anschauung von FARADAY wurde später von verschiedenen Forschern insbesondere von BREDIG[2]) verteidigt und auf die kolloidalen Lösungen im Allgemeinen ausgedehnt. Gerade dieser Widerspruch veranlaßte mich zu einer eingehenden Untersuchung der Verhältnisse. Mit Hilfe der Ultramikroskopie konnte ich nun die Frage der Entscheidung zuführen, und diese ist zugunsten der von FARADAY, BREDIG u. A. vertretenen Ansicht ausgefallen. Es hat sich herausgestellt, daß die Goldteilchen, welche die Rotfärbung der kolloidalen Lösungen bedingen, auch dieselben sind, welche das Licht polarisieren. —

Andrerseits hat sich aber auch gezeigt, daß die Teilchen der besonders klaren, kolloidalen Goldlösungen den molekularen Dimensionen sehr nahe stehen, und daß die optische Inhomogenität der genannten Flüssigkeiten kaum größer ist als diejenige vieler kristalloider Lösungen[3]); sie ist in beiden Fällen kaum mehr nachweisbar.

IIIa. Gründe, welche für die Homogenität der Goldhydrosole sprachen. Entwicklung der Ultramikroskopie.

Da die eben erwähnte Anschauung auf eine große Reihe von Erfahrungen gestützt war, die ich in ihren Details niemals der Öffentlichkeit übergeben habe und jetzt, wo die Sache in anderer Weise erledigt worden ist, nicht mehr zu publizieren

1) „gelöst" im Sinne der Definition der Lösungen. — Damals sah ich die Lösungen in Übereinstimmung mit der ziemlich allgemein verbreiteten Anschauung — als vollkommen optisch homogene Zerteilungen an. Die diesbezüglichen Untersuchungen von SPRING und LOBRY DE BRUYN (vergl. Einleitung) waren damals noch nicht bekannt.

2) BREDIG, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, Heft 41.

3) Vergl. LOBRY DE BRUYN loc. cit.

brauche, so seien hier nur kurz die Gründe wiedergegeben, auf welchen jene Anschauung beruht[1]).

Ich führe dieselbe hier an mit der ganz speziellen Absicht, zu zeigen, daß Gründe ähnlicher Art, die zweifellos zur Stütze der Anschauung, daß die Lösungen im allgemeinen homogen seien, herangezogen werden, nicht zwingend zu sein brauchen.

„Meine Ansicht stützte sich zunächst auf die Beobachtung, daß die von mir hergestellten Hydrosole des Goldes (kolloidale Goldlösungen) meistens zwar eine im auffallenden Lichte bemerkbare, schwache, diffuse Zerstreuung aufwiesen, zuweilen aber sehr klar[2]), zuweilen sehr stark getrübt waren".

„Alle diese Flüssigkeiten enthielten trotz ihres verschiedenen Aussehens die gleiche Menge metallischen Goldes, wie ich mich durch Analyse wiederholt überzeugen konnte, waren rot gefärbt und zeigten auch annähernd dasselbe Verhalten gegen Reagentien"[3]).

„Da also diese Flüssigkeiten im allgemeinen die gleichen Eigenschaften untereinander aufwiesen, sich fast nur durch ihre größere oder geringere Trübung von einander unterschieden, durfte ich annehmen, daß die Trübung ein zufälliges Merkmal, hervorgerufen durch die Anwesenheit größerer Goldteilchen, nicht aber ein wesentliches Merkmal kolloidaler Goldlösungen sei.

„Die Trübung erwies sich stets mehr oder weniger stark polarisiert, ein Beweis für die Kleinheit der trübenden Teilchen selbst bei stark getrübten Flüssigkeiten.

„Eine weitere Stütze erhielt die erwähnte Annahme durch die quantitative Prüfung der Empfindlichkeit des Nachweises von zerteiltem Golde durch den Lichtkegel, welche ergab, daß man in stark getrübten Flüssigkeiten (nach entsprechender Verdünnung) auf diesem Wege noch weniger als 10^{-8} mg Gold mit bloßem Auge an der deutlichen Spur des Lichtkegels erkennen konnte[4]), also geringere Substanzmengen, als KIRCHHOFF und BUNSEN mit

1) ZSIGMONDY, Verhandl. d. Deutschen physikal. Gesellsch. 1903, Bd. V, p. 209.

2) So klar, daß der Lichtkegel kaum stärker bemerkbar war, als in destilliertem Wasser.

3) Sie wurden durch Elektrolyte unter Blaufärbung gefällt. Bei quantitativer Prüfung ergaben sich jedoch gewisse Unterschiede.

4) Da bei Anwendung von Sonnen- oder Bogenlicht der diffuse Lichtkegel im destillierten Wasser störend wirkte, wurden diese Versuche mit Auerlicht durchgeführt, das in dem von mir verwendeten Verdünnungswasser keinen Lichtkegel erkennen ließ.

Hilfe der Spektralanalyse nachgewiesen hatten. Stark getrübte Goldflüssigkeiten von 0,0005 Proz. Gehalt wurden auf das 100- bis 1000fache Volumen verdünnt; die farblosen, verdünnten Flüssigkeiten zeigten immer noch einen intensiveren Lichtkegel als die unverdünnten, ungetrübten Flüssigkeiten von 0,0005 Proz. Gehalt.

„Da nun das Hinzufügen einer geringen Menge der stark getrübten Flüssigkeit zu der ganz klaren genügte, um ihr die mit dem Lichtkegel nachweisbare polarisierte Zerstreuung des erstgeschilderten Hydrosols zu erteilen, so war damit ein Nachweis erbracht, wie klein die Menge gröber zerteilten Goldes zu sein braucht, um in einer als homogen vorausgesetzten Goldlösung die erwähnte diffuse Zerstreuung hervorzurufen.

„Ich mußte mir aber eingestehen, daß die genannten Tatsachen zwar für meine Anschauung sprachen, aber immer noch keinen Beweis für das Vorhandensein einer optisch leeren kolloidalen Goldlösung erbrachten. Ich hoffte der Wahrheit näher zu kommen durch mikroskopische Betrachtung des Lichtkegels.“

Ehe ich auf diese näher eingehe, sei hier nur erwähnt, daß die ultramikroskopische Untersuchung zur Entscheidung der Frage geführt hat. Danach sind sämtliche rotfärbende Goldteilchen am Zustandekommen des polarisierten Lichtkegels beteiligt [1]), und die größere oder geringere Trübung der kolloidalen Goldlösungen rührt daher, daß die Goldteilchen, welche die Rotfärbung hervorrufen, in einem Falle größer, im anderen kleiner sind.

Dieses Resultat, welches der früher von mir vertretenen Anschauung widerspricht, ist von großer Bedeutung für die Beurteilung der kolloidalen Lösungen im allgemeinen.

Durch die Beobachtungen von FIZEAU [2]) und von AMBRONN [3]) war bekannt geworden, daß sehr enge Lichtspalten noch gesehen werden können, selbst wenn ihre Breite beträchtlich unterhalb der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens liegt. Je enger der Lichtspalt wird, um so geringer wird die Helligkeit seines mikroskopischen Bildes, dessen Breite sich aber, von einer gewissen Grenze ab, nicht weiter ändert.

---

1) Nur im Falle der nahezu homogenen Goldlösungen ist diese Entscheidung nicht mit Sicherheit zu treffen, es liegt aber nahe, auch hier die schwache Spur des Lichtkegels dem vorhandenen Golde zuzuschreiben.

2) POGG. Ann. 1862, Bd. CXVI, p. 478.

3) WIED. Ann. 1893, Bd. XLVIII, p. 217—222.

Es schien mir nun wahrscheinlich, daß die in den Goldhydrosolen vorausgesetzten gröberen Teilchen, deren ausgesprochenes Vermögen, die einfallenden Strahlen zu zerstreuen, mir durch die oben erwähnten Versuche bekannt war, durch mikroskopische Betrachtung des Lichtkegels auch einzeln wahrnehmbar gemacht werden könnten; denn wenn die kleinen Teilchen genügend Sonnenlicht reflektierten, so mußten sie, selbst wenn ihre Größe unter der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens lag, ebenso wie die engen Lichtspalte unter dem Mikroskope einzeln wahrnehmbar sein und sich gewissermaßen wie Trümmer von solchen Lichtspalten verhalten.

Die mikroskopische Untersuchung sollte mir auch Aufschluß darüber geben, ob der zwischen den gröberen Einzelteilchen liegende Raum optisch leer oder mit kleineren Goldteilchen erfüllt wäre.

Tatsächlich konnte ich in zwei stark getrübten Flüssigkeiten [AuP_8 und Au_{54} [1])] bei Sonnenlicht unter Anwendung einer etwa 100fachen Vergrößerung die Anwesenheit von Tausenden glänzender Goldteilchen nachweisen, deren Größe, wie eine Überschlagsrechnung aus den Teilchenabständen und der vorhandenen Goldmenge ergab, kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sein mußte. Bei gewöhnlicher Beleuchtung [2]) waren sie selbst mit den besten Objektiven nicht wahrnehmbar.

Die Anordnung des für diesen Zweck zusammengestellten Apparats war folgende:

Die Sonnenstrahlen fielen auf den Spiegel S (Fig. 1), wurden von diesem auf die Linse L geworfen und von derselben im Brennpunkt b vereinigt, auf den das Mikroskop schwacher Vergrößerung (Objektiv A. HUYGENS Okular 2 und 4) eingestellt war [3]).

Nach dieser Methode wurden im April 1900 noch Lösungen von Leim, Gelatine, Traganth, Zinnsäure, auch ein Silberhydrosol gröberer Zerteilung untersucht. In allen diesen Flüssigkeiten wurden neben allgemeiner Erhellung des Lichtkegels auch Einzelteilchen wahrgenommen [4]), bei Silberhydrosol aber sah man einen blendend hellen Lichtkegel, der erst bei weitgehender Verdünnung

1) AuP_8 enthielt goldglänzende Teilchen, die nach ca. 8 Tagen absetzten. Au_{54} war über ein halbes Jahr alt und hatte in dieser Zeit nur sehr wenig Gold abgesetzt. Die Farbe der Teilchen war grün, die der Flüssigkeit hell purpurrot.

2) und auch bei Anwendung der damals gebräuchlichen Dunkelfeldbeleuchtung.

3) QUINCKE hat Seitenbeleuchtung mit Lampen- oder Sonnenlicht angewendet, um die elektrische Wanderung der Stärkekörner etc., bei 30facher Vergrößerung, zu beobachten (Pogg. Ann., Bd. CXIII, p. 568, 1861).

4) Einige dieser Einzelteilchen polarisieren das Licht, andere dagegen nicht.

in Einzelteilchen aufgelöst werden konnte. — Von kolloidalen Goldlösungen wurden noch Au_{60} und AuP_3 untersucht.

Die wenig getrübte Goldlösung Au_{60} (0,005 Proz. Au) zeigte einen grünen Lichtkegel, der bei Verdünnung verschwand, ohne daß man Einzelteilchen hätte wahrnehmen können; die ganz klare Goldlösung AuP_3 (0,005 Au) ließ überhaupt nur einzelne, vergoldete Staubteilchen erkennen, während der Raum zwischen ihnen optisch leer erschien. Daß derselbe dennoch das Gold in unsichtbarer Form enthielt, lehrte ein Versuch: durch Hinzufügen von Kochsalz wurde das kolloidale Gold koaguliert, und nun war die Flüssigkeit dicht erfüllt mit lebhaft glänzenden Teilchen.

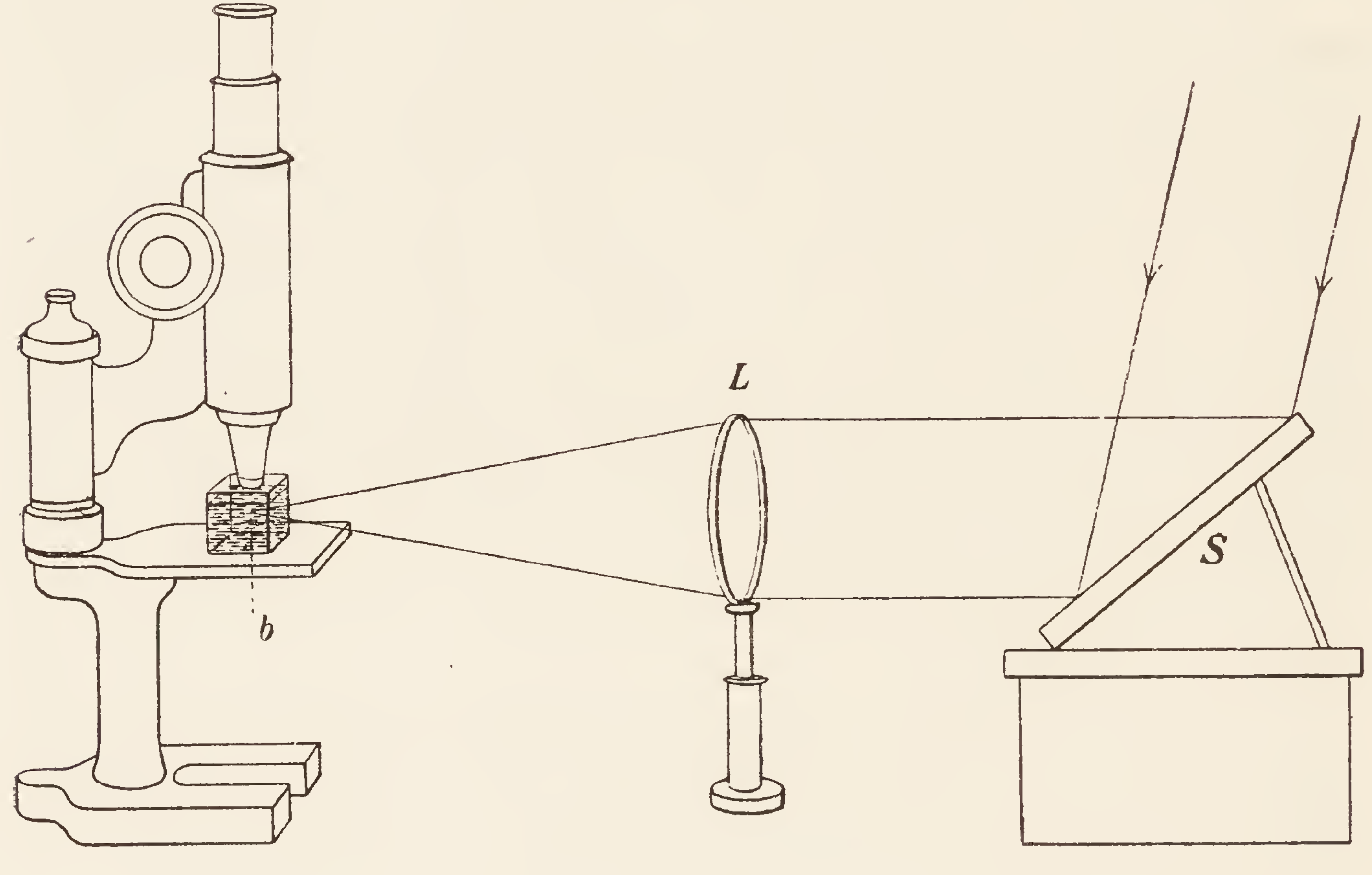


Fig. 1.

Durch diese Versuche waren mehrere Fragen von Wichtigkeit entschieden worden:

1. war erwiesen, daß das Gold in den verschiedensten Graden der Zerteilung in einer Flüssigkeit enthalten sein kann ohne abzusetzen;
2. war gezeigt worden, daß man Gold anscheinend bis zur optischen Homogenität zerteilen kann [3]).

3) Die spätere ultramikroskopische Untersuchung von Goldrubingläsern lehrte, daß man in solchen, homogen erscheinenden Zerteilungen den polarisierten Lichtkegel noch wahrnehmen kann, wenn man Objektive von hoher Apertur auf den äußersten Rand des Präparats einstellt und auf diese Weise die Absorption des einfallenden und abgebeugten Lichts möglichst vermeidet. Dies muß beachtet werden bei Untersuchung homogen erscheinender, gefärbter Lösungen.

Ferner war der experimentelle Beweis geliefert, daß man durch mikroskopische Beobachtung des in einer Flüssigkeit entworfenen Sonnenbilds noch Teilchen wahrnehmen kann, die der gewöhnlichen Mikroskopie nicht zugänglich sind. Ich war davon überzeugt, daß man in Au_{60} und ähnlichen Flüssigkeiten bei Anwendung besserer Objektive auch die Einzelteilchen wahrnehmen könnte, und ich beschloß in Gemeinschaft mit einem Fachmann auch die Sichtbarmachung derartiger Teilchen zu versuchen. Eine Untersuchung dieser Art erschien umso aussichtsreicher, als die Vorversuche gezeigt hatten, daß Farbe und Helligkeit sowie Polarisation der Einzelteilchen eine große Mannigfaltigkeit aufwiesen, welche zu ihrer näheren Charakterisierung herangezogen werden konnten; auch hatte ich in den kolloidalen Goldlösungen Versuchsobjekte, die es ermöglichten, aus dem bekannten Goldgehalt der Zerteilung und aus den mittleren Abständen die durchschnittliche Masse der Einzelteilchen ungefähr zu ermitteln.

Die geeignete Anordnung, um Objektive von höherer Apertur zur Anwendung zu bringen, war später von H. SIEDENTOPF auf Grund der von ihm entwickelten Prinzipien der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen gelegentlich unserer gemeinsamen Arbeit getroffen worden. Zuvor mußte aber noch eine andere Aufgabe gelöst werden. Die kolloidalen Goldlösungen waren wegen der Beweglichkeit ihrer Teilchen für eine möglichst genaue Bestimmung der durchschnittlichen Masse der Einzelteilchen noch nicht die geeignetsten Versuchsobjekte. Es handelte sich daher um Schaffen von Goldzerteilungen in verschiedensten Abstufungen, welche unbewegliche Teilchen enthielten [1]) und möglichst unveränderlich waren. Die diesem Zwecke entsprechenden Probeobjekte verschaffte ich mir in der Glasfabrik von J. L. SCHREIBER in Zombkowice-Rußland, gelegentlich meiner Versuche, ein Verfahren zur Herstellung preßbaren Goldrubinglases auszuarbeiten. Nach diesen Vorbereitungen konnte in Gemeinschaft mit H. SIEDENTOPF eine Untersuchung über die Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen begonnen werden, wobei die Arbeit derart geteilt wurde, daß H. SIEDENTOPF die Konstruktion der Beleuchtungseinrichtung und ihre Verbesserung durchführte, während ich die Prüfung der getroffenen Einrichtungen an der Hand meiner

1) Zum Zwecke der genaueren Auszählung bei der Größenbestimmung der Goldteilchen.

Präparate und die Ausbildung der Methode der Größenbestimmung übernahm. Wesentlich für die Sichtbarmachung kleinster Teilchen war die Einführung des Bilateralspalts und die Verwendung von Mikroskopobjektiven zur Beleuchtung durch H. SIEDENTOPF. Auch gab SIEDENTOPF die Theorie der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen und berechnete die voraussichtliche Grenze ihrer Wahrnehmbarkeit.

Es muß hier erwähnt werden, daß die von ABBE und HELMHOLTZ festgestellte Grenze des Auflösungsvermögens der Mikroskope (Grenze der sichtbaren „Trennung") häufig mit der Grenze der „Sichtbarkeit" verwechselt worden ist. Daß man einzeln liegende Körperchen, deren Durchmesser kleine Bruchteile einer Wellenlänge beträgt, im Mikroskop noch sehen könne, ist von ABBE selbst ausdrücklich hervorgehoben worden. Er schreibt darüber[1]): „Solche Objekte können gesehen werden, wie klein sie auch immer sein mögen, es ist dies nur eine Frage des Kontrastes in der Lichtwirkung, der guten Definition der Objektive und der Empfindlichkeit der Netzhaut". Wie man sieht, stehen die Ergebnisse unserer Untersuchung durchaus nicht in Widerspruch mit den Ausführungen ABBEs, wie vielfach geglaubt wurde.

Eine vortreffliche Unterstützung erhielt unsere Arbeit durch die in reichem Maße zur Verfügung gestellten Mittel der Firma Zeiß[2]). Wir hatten dadurch die Möglichkeit, mit den besten Objektiven zu arbeiten und mechanische Einrichtungen am Apparate in kurzer Zeit ausführen zu lassen. Trotzdem war ein 1 ½ Jahr langes Studium erforderlich, um den Apparat bis zu seiner gegenwärtigen Vollendung zu bringen.

---

1) E. ABBE, Gesammelte Abhandlungen, Bd. I, p. 362. Jena 1904, G. FISCHER.

2) F. AUERBACH schreibt in seiner Monographie: Das Zeißwerk und die Carl Zeiß-Stiftung in Jena, 2. Aufl., Jena 1904, G. FISCHER:

> „In neuester Zeit hat nun in der Werkstätte von CARL ZEISS ihr wissenschaftlicher Mitarbeiter, Dr. SIEDENTOPF, auf Anregung von ZSIGMONDY einen schon früher von ABBE konzipierten Gedanken selbständig zu einer Methode ausgearbeitet, welche es erlaubt, winzige Körperchen . . . . . . durch grelle Beleuchtung sichtbar zu machen."

Da diese Darstellung leicht zu dem Mißverständnisse führen könnte, der von ABBE konzipierte Gedanke sei Herrn SIEDENTOPF oder mir bekannt gewesen, so sei hier ausdrücklich mitgeteilt, daß Herr Professor ABBE gelegentlich der Unterredung, welche der Unterstützung unserer Arbeit durch die Firma ZEISS vorausging, nichts von jener Konzeption erwähnt hat, daß mir auch nicht bekannt geworden ist, wann und wo ABBE jenen Gedanken ausgesprochen hat. Es dürfte sich hier um eine mündliche Überlieferung handeln, die weiteren Kreisen nicht zugänglich war.

IV. Beschreibung des Apparates zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen.

Der Grund, warum man bei den früheren, mikroskopischen Beobachtungsmethoden die Einzelteilchen in kolloidalen Lösungen oder in Rubingläsern nicht sehen konnte, ist leicht einzusehen. Es wurde meist bei durchfallendem Lichte[1]) beobachtet, und das Auge, durch die Lichtfülle geblendet, konnte die geringen Helligkeitsunterschiede, welche durch Abbeugung des Lichtes an sehr kleinen Teilchen hervorgerufen werden, nicht mehr wahrnehmen, ebensowenig, wie es imstande ist, die Sterne bei Tageslicht zu sehen[2]).

Zur Sichtbarmachung äußerst kleiner Teilchen ist erforderlich:

1. möglichst intensive Beleuchtung der Teilchen, derart, daß kein Strahl der Beleuchtung direkt in das Auge des Beobachters gelangt;
2. ein möglichst dunkles Gesichtsfeld.

Diesen Anforderungen wurde entsprochen durch Konstruktion des Beleuchtungsapparats, dessen Beschreibung H. SIEDENTOPF gegeben hat[3]), und die ich hier einfüge. Der Apparat ist in Fig. 2 in $^1/_{20}$ nat. Größe abgebildet.

„Die vom Uhrwerkheliostaten reflektierten Sonnenstrahlen treten durch eine Irisblende in den verdunkelten Beobachtungsraum. In demselben befindet sich das hochkurbelbare Gestell G einer 1,50 m langen optischen Bank mit Metallprisma P von C. ZEISS, Jena.

„Auf demselben sind mittels sorgfältig justierter Reiter die einzelnen Teile des Apparates montiert. Die Lichtstrahlen treffen zuerst das Fernrohrobjektiv F_1 von beiläufig 100 mm Brennweite, welches auf dem Präzisionsspaltkopf S, der dem Mikrospektral-

---

1) Die sogenannte Dunkelfeldbeleuchtung, die damals in nicht sehr vollkommener Ausführung vorlag, ist verhältnismäßig selten zur Anwendung gekommen; ich brauche darum nicht weiter auf dieselbe einzugehen.

2) Vergl. die ausführliche Besprechung der Prinzipien der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen: SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY, l. c., p. 2—5 und SIEDENTOPF, Berl. klin. Wochenschr., 1904, No. 32.

3) SIEDENTOPF und ZSIGMONDY loc. cit. p. 8. Vergl. auch die ausführlichere Beschreibung der Einrichtung zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen von H. SIEDENTOPF, Druckschr.-Verz. der optischen Werkstätte von C. ZEISS, Sign. M. 164, Jena 1904.

objektiv nach ENGELMANN[1]) entnommen ist, ein etwa 1 mm großes Bild der Sonne entwirft. Dasselbe wird durch den horizontal liegenden Bilateralspalt je nach Bedarf auf 5—50 Hundertstel-Millimeter abgeblendet. Die Spaltweite ist auf der mit der Schraube verbundenen Trommel an einem Index ablesbar. Die die Höhe des Spaltes begrenzenden Backen sind horizontal beweglich und auf $^1/_{10}$—2 mm Abstand eingestellt. Hinter dem Spalt ist nach Bedarf ein Polarisator N aufstellbar. Die Irisblende J hält etwa durch Reflex an den Spaltseiten auftretendes Seitenlicht ab. Die

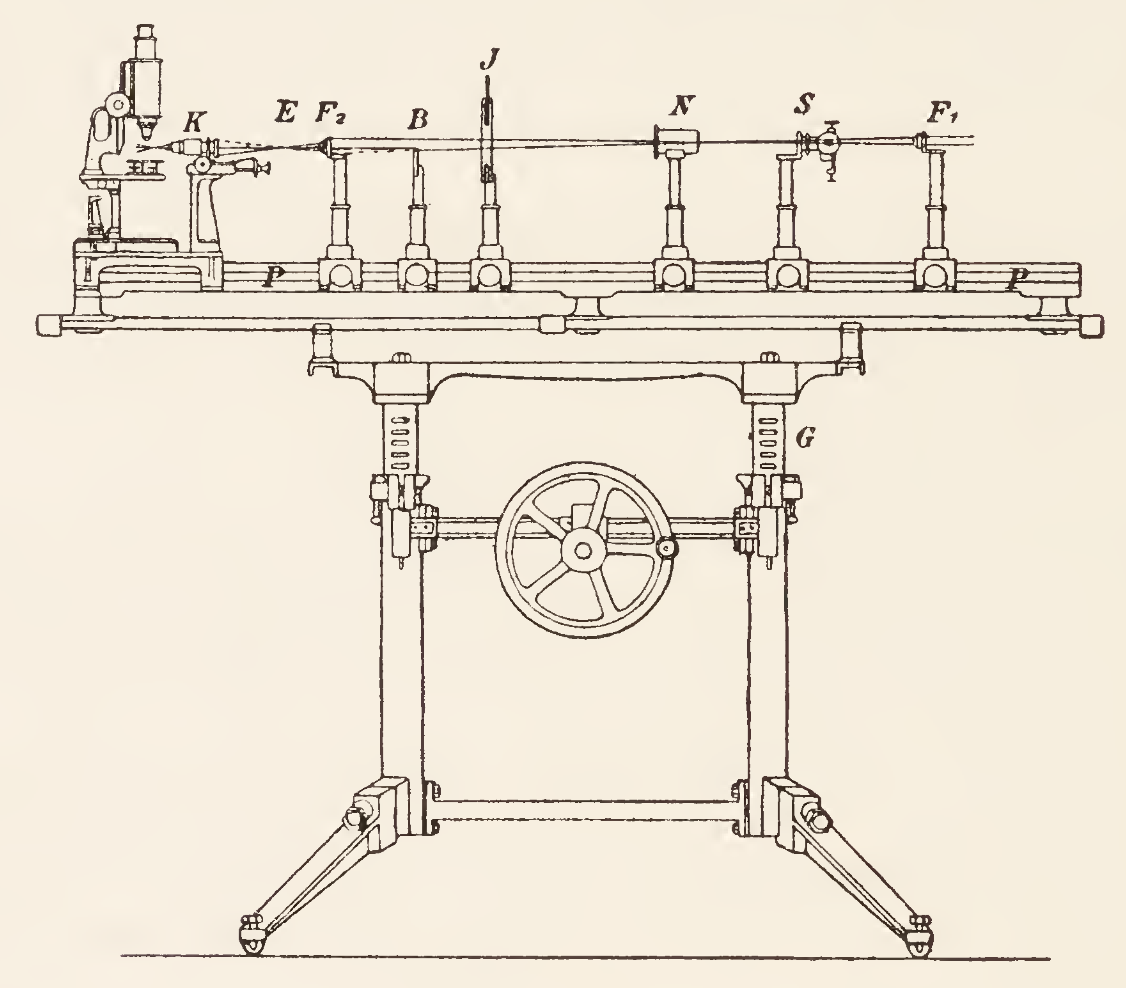


Fig. 2.

stemmeisenförmige Blende B gestattet eine Hälfte des Strahlenkegels abzublenden; es wird dies nötig, wenn Immersionsobjektive benutzt werden, um zu verhindern, daß infolge des kurzen Objektivabstandes derselben schädliche Reflexe an der Fassung der Frontlinse auftreten. Ein zweites Fernrohrobjektiv F_2 von 80 mm Brennweite bildet den Spalt in der Bildebene F des Kondensors K in etwa 4facher Verkleinerung reell ab. Dieses Bild E wird durch das als Kondensor benutzte Mikroskopobjektiv AA in etwa 9facher Verkleinerung im Präparat abgebildet. Man überzeugt sich davon,

1) TH. W. ENGELMANN, Zeitschr. f. wissensch. Mikrosk. 1888, Bd. V, p. 289. H. SIEDENTOPF, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1902, Bd. XXXII, p. 717.

daß die Apertur des Kondensorsystems K voll ausgenutzt wird, indem man kontrolliert, ob die hintere Brennebene voll beleuchtet ist. Es fällt die obere Hälfte der aus dem Objektive AA tretenden Strahlen weg, wenn das durch das Fernrohrobjektiv F_2 in der hinteren Brennebene von AA entworfene Bild der Halbblende B die obere Hälfte dieser Brennebene verdunkelt. Durch zwei in horizontaler Ebene senkrecht zueinander wirkende Mikrometerschrauben läßt sich das Kondensorobjektiv bequem gegen die optische Achse des eigentlichen Mikroskopes zentrieren."

Um die zu untersuchende Stelle eines festen Präparates in die Achse des Beleuchtungskegels bringen zu können, ließ SIEDENTOPF ein Metallprisma mit Führungsschlitten für mikrometrische Vertikalbewegung einer kleinen Tischplatte anbringen.

Für die Untersuchung von Flüssigkeiten ließ ich einen kleinen in Fig. 3 abgebildeten Waschapparat konstruieren, der gestattet, zahlreiche Flüssigkeiten hintereinander zu untersuchen, ohne das Mikroskop für jeden Versuch von Neuem einstellen zu müssen.

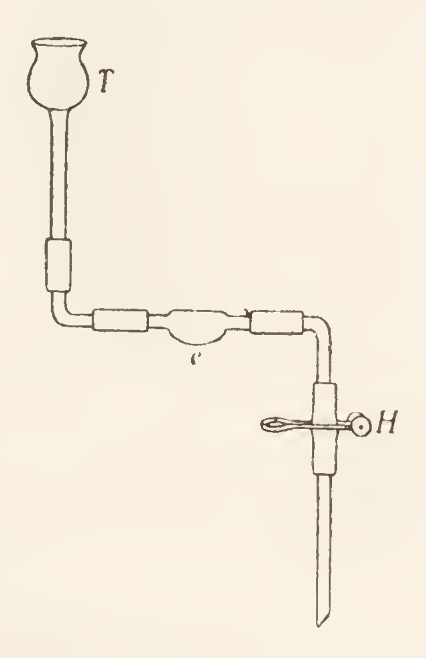


Fig. 3.

Eine Küvette mit Quarzfenstern c, die als Beobachtungsgefäß dient, ist durch Röhren einerseits mit dem Fülltrichter T, andrerseits mit einem Quetschhahn H, zum Ablassen der Flüssigkeit verbunden. In wenigen Sekunden kann eine Flüssigkeit abgelassen und, nach dem Auswaschen der Küvette, durch eine neue ersetzt werden. Der Apparat bleibt eingestellt für den nächsten Versuch.

In sinnreicher Weise wurde dieser kleine Apparat von H. SIEDENTOPF direkt am Beobachtungsobjektive des Mikroskops befestigt. Es wurde durch diese Einrichtung das umständliche Fokussieren auf eine Objektebene umgangen, und die Mikrometerschraube des Mikroskoptubus zur Vertikalbewegung des Gefäßes benutzt.

Neuerdings ist von W. BILTZ eine kleine Abänderung dieses Apparates vorgeschlagen worden. Um die Gummischläuche zu vermeiden, hat BILTZ ein kurzes Trichterrohr direkt an der Küvette angeschmolzen. Der Gefahr einer erhöhten Zerbrechlichkeit des Apparates hat H. SIEDENTOPF durch zweckmäßige Abänderungen an der Küvette und deren Befestigung am Mikroskopob-

jektiv vorgebeugt. Die Handhabung des neuen Apparates ist aus Fig. 3a zu ersehen. Die Küvette wird als Ganzes in die unter dem Mikroskopobjektiv vorgesehenen Führungen eingelegt und durch die Federn *d*, *h* und *s* festgehalten.

H. SIEDENTOPF hat ferner ein Mikroskop zur Untersuchung ultramikroskopischer Bakterien konstruiert mit einer neuen Be-

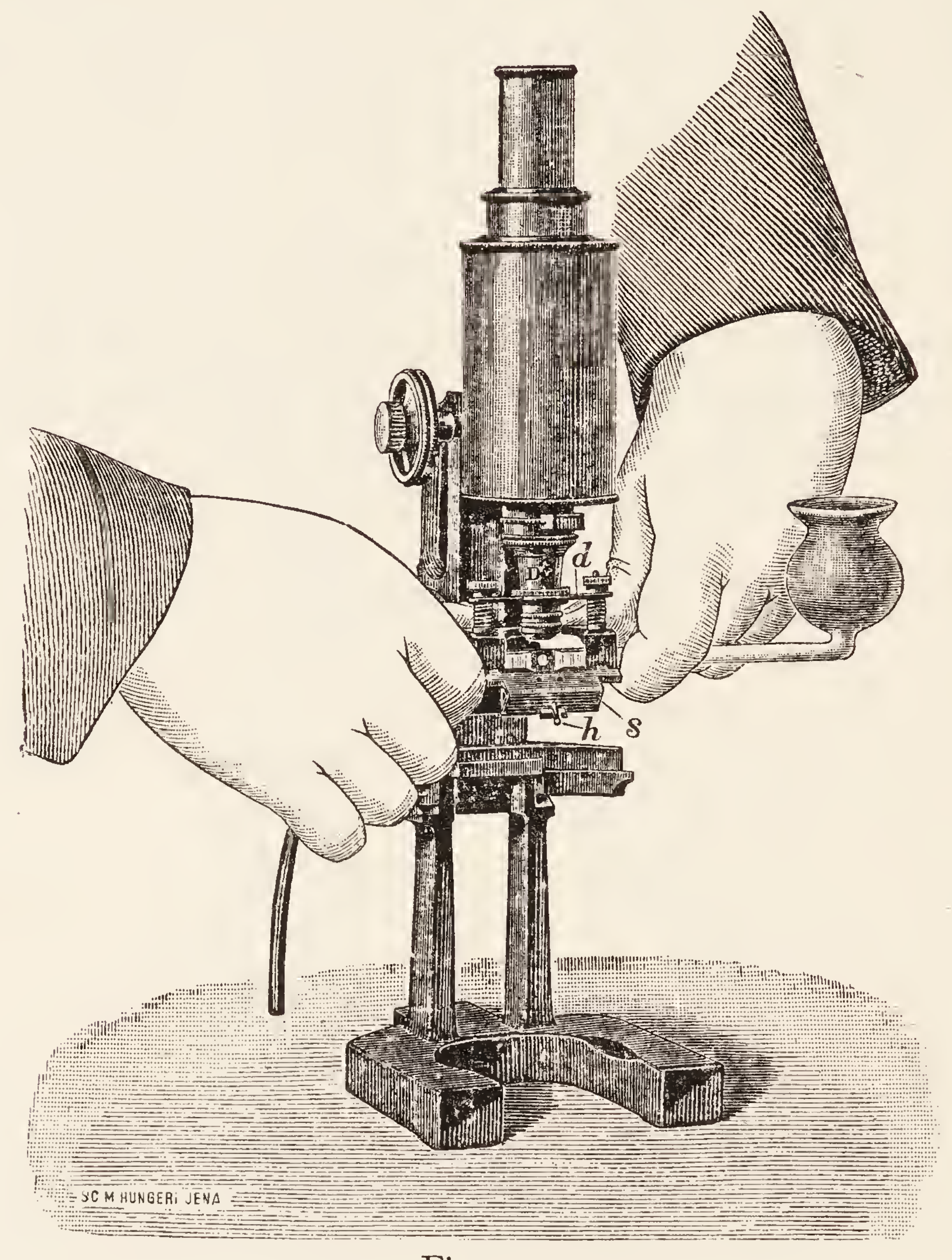


Fig. 3a.

leuchtungseinrichtung, welche von der hier beschriebenen vollständig abweicht[1]).

Eine andere ultramikroskopische Einrichtung, bei welcher die Strahlen durch Totalreflexion an dem Deckglase verhindert werden, in das Beobachtungsmikroskop einzutreten, ist von COTTON und MOUTON angegeben worden[2]).

1) H. SIEDENTOPF loc. cit. Kap. IIIa und Journal of the Royal Microscopical Society 1903, p. 573—578.

2) COTTON u. MOUTON, Compt. rend., Juni 1903, Tome CXXXVI, p. 1657—59.

V. Einige hier öfter gebrauchte Bezeichnungen.

E. v. Behring hat vorgeschlagen, den Apparat zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen, dessen Beschreibung hier wiedergegeben ist, kurz „Ultraapparat“, und das von H. Siedentopf zur Untersuchung von Bakterien konstruierte Mikroskop[1]) „Ultramikroskop“ zu nennen. Die vorliegende Untersuchung wurde ausschließlich mit dem erstgenannten Apparate ausgeführt; der von v. Behring vorgeschlagene Name wird hier öfter gebraucht werden. Doch möchte ich darauf aufmerksam machen, daß für die von v. Behring als Ultraapparat bezeichnete Einrichtung von anderen Forschern der Name Ultramikroskop gebraucht worden ist[2]). Es wird sich daher empfehlen, den Ausdruck Ultramikroskop für beide Apparate beizubehalten, und, falls es sich um Auseinanderhaltung der einzelnen Instrumente handelt, den erstgenannten als Ultraapparat zu bezeichnen, für den letzteren aber eine kurze Bezeichnung ausfindig zu machen.

Ferner hat H. Siedentopf vorgeschlagen, eine weitere Einteilung der als ultramikroskopisch bezeichneten Teilchen zu treffen[3]). Danach heißt ultramikroskopisch ein Teilchen oder eine Dimension, die unterhalb der Auflösbarkeitsgrenze der Mikroskopobjektive (in praxi ca. $^1/_4$ μ) liegt; je nachdem das ultramikroskopische Teilchen sich sichtbar machen läßt oder nicht, wird es „submikroskopisch“ oder „amikroskopisch“ genannt. Auch diese Bezeichnungen werden hier öfter gebraucht werden.

Um nicht immer von Teilchen sprechen zu müssen, werde ich noch eine weitere Vereinfachung gebrauchen und im Anschlusse an den Vorschlag von H. Siedentopf die ultramikroskopischen Teilchen als Ultramikronen, die submikroskopischen als Submikronen oder Hypomikronen und die amikroskopischen als Amikronen bezeichnen.

---

1) H. Siedentopf, s. Anm. 3, p. 83.
2) Raehlmann, Zeitschr. f. ärztl. Fortbildung 1904, No. 5.
W. Biltz, Göttinger Nachr. 1904, Heft 4.
3) H. Siedentopf, Berliner klin. Wochenschr. 1904, No. 32.

VI. Allgemeines über ultramikroskopische Untersuchung von Flüssigkeiten.

Die Handhabung des in Fig. 3 abgebildeten Glasapparates zur Untersuchung von Flüssigkeiten ist sehr einfach. Man entfernt den Mikroskoptubus vom Stativ, versieht den Zwischenraum zwischen Objektiv und der oberen Quarzfläche der Küvette zunächst mit Immersionsflüssigkeit (bei Objektiv D^* mit Wasser, welches aus einer Spritzflasche zwischen Objektiv und Küvette eingespritzt wird), worauf man das vordere Quarzfenster mit Hilfe eines reinen, leinenen Lappens abtrocknet. Hierauf füllt man den Trichter mit einer trüben Flüssigkeit (verdünnter Milch, Gummiguttitrübung, käuflichem kolloidalem Silber etc.), öffnet den Quetschhahn H, bis alle Luft aus dem Apparate entfernt ist, was eventuell durch Schräghalten des Tubus und durch Klopfen befördert werden kann [1]). Dann wird der Tubus samt dem Objektive und dem daran befestigten Waschapparate wieder in das Stativ eingesetzt; man stellt das Beobachtungsmikroskop auf die Spitze des Beleuchtungskegels (der in der trüben Flüssigkeit sehr leicht zu finden ist) ein, also auf die engste Einschnürung des letzteren, und sorgt dafür, daß dieser in die Mitte des Gesichtsfeldes kommt [2]).

Ist die Einstellung vollführt, so hat man nur die Einstellungsflüssigkeit durch Öffnen des Quetschhahns *H* (Fig. 3) zu entfernen, mit Wasser so lange nachzuspülen, bis alle trübenden Teilchen aus der Küvette entfernt sind, und hierauf den Apparat mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu füllen, wobei man für quantitative Versuche die ersten Anteile zum Hinwegspülen des Wassers zu verwenden hat.

Ich wende mich nun zur Besprechung von Beobachtungen allgemeiner Art und beginne mit der des destillierten Wassers.

1. Das destillierte Wasser.

Wie SPRING gefunden hat, ist destilliertes Wasser nicht optisch leer; es kann von den letzten Spuren suspendierter oder kolloidal gelöster Stoffe nur durch einigermaßen umständliche Ope-

1) Gute Küvetten füllen sich sogleich vollständig mit der Flüssigkeit und halten keine Luftblasen zurück; die trübe Flüssigkeit muß sehr stark verdünnt werden.

2) Anfänger werden die dabei erforderlichen Manipulationen am besten von Geübten lernen. Es ist vor Benutzung des Apparates darauf zu achten, daß die durch Gummischläuche verbundenen Glasröhrchen dicht aneinanderstoßen.

rationen befreit werden. Man könnte nun meinen, daß jene Verunreinigungen die Verwendbarkeit des gewöhnlichen, destillierten Wassers bei den ultramikroskopischen Untersuchungen derart beeinträchtigen, daß dasselbe zur Auflösung von Kolloiden und zur Verdünnung von kolloidalen Lösungen nicht angewandt werden könne. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß die Staubteilchen bei Anwendung von Wasser, welches genügend lange unter Staubabschluß gestanden hatte, in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden sind, so daß nur einzelne derselben in das Gesichtsfeld kommen, der abgegrenzte Beobachtungsraum aber meist davon frei bleibt, wodurch die Anwendbarkeit derartigen Wassers für viele Untersuchungen gesichert erscheint[1]). Zwischen den suspendierten, vollkommen ruhig schwebenden Staubteilchen ist das Wasser entweder anscheinend optisch leer oder es zeigt bei weiter Spaltöffnung (wenn man einen Lichtkegel von großer Tiefe untersucht) einen schwach diffusen Lichtschein, herrührend von Spuren kolloidal gelöster Substanz[2]), der aber bei gewöhnlicher Untersuchung, die eine enge Spaltöffnung erforderlich macht, nicht weiter stört.

Bei weiterer Vervollkommnung der Methode und bei Untersuchung von Flüssigkeiten, deren Teilchen an der Grenze der Wahrnehmbarkeit stehen, wird man allerdings nur Wasser verwenden dürfen, das im Ultraappparate keinen Lichtkegel zeigt. Durch zweimalige Destillation und langewährendes Absetzenlassen kann man Wasser erhalten, das auch für subtilere Arbeiten geeignet ist; Staub muß dabei möglichst vollkommen ausgeschlossen werden.

Neuerdings hat W. BILTZ sehr beachtenswerte Vorschläge zur Herstellung reinen Wassers mitgeteilt (vergl. Kap. XIX).

2. Kolloidale Lösungen.

Das mikroskopische Bild des Lichtkegels in kolloidalen Lösungen unterscheidet sich wesentlich von dem des destillierten Wassers.

---

1) Das Berühren mit Glasschliffen, ebenso das Entnehmen des Wassers aus Spritzflaschen ist zu vermeiden. Man füllt das Wasser am besten aus der Standflasche, deren Heberrohr nicht bis auf den Boden reichen darf, in ein vorher ausgespültes Becherglas und aus diesem in das Trichterrohr des Apparates. Die Aufstellung mehrerer Standflaschen ist sehr zu empfehlen. Das Heberrohr ist mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen. (Vergl. übrigens die Angaben von BILTZ und GAHL, die in Kap. XIX dieses Buches erwähnt sind.)

2) Wahrscheinlich von Silikaten aus dem Glase oder von Metalloxyden aus der Kühlröhre.

Gewöhnlich sind die Teilchenabstände in ihnen kleiner als $^1/_4\,\mu$, und in diesem Falle erscheint ein mehr oder weniger intensiver, homogener, polarisierter Lichtkegel; sehr oft sind größere Teilchen vorhanden, die heller aufleuchten und dem Lichtkegel ein heterogenes Aussehen erteilen. Um ein Urteil über die Einzelteilchen zu gewinnen, muß man fast immer sehr weitgehend verdünnen (auf 0,001—0,0001 Proz. und noch weiter); erst dann werden die Abstände so groß, daß eine mikroskopische Auflösung derselben möglich ist.

Ist das von Einzelteilchen abgebeugte Licht intensiv genug, um einen Lichteindruck auf der Netzhaut des Auges hervorzurufen, so wird man die mikroskopischen Bilder der Teilchen als Beugungsscheibchen wahrnehmen können; dies ist, die günstigste Beleuchtung vorausgesetzt, bei Submikronen stets der Fall; ist das abgebeugte Licht zu schwach, so wird bei zunehmender Verdünnung der Lichtkegel allmählich verschwinden, und man erhält überhaupt keine optische Auflösung, die Lösung enthält dann Amikronen.

Es ist nun von großer Bedeutung, die zufälligen, suspendierten Teilchen, die oft, namentlich in konzentrierten Lösungen, in sehr großer Zahl vorhanden sind, von den wesentlichen Bestandteilen der kolloidalen Lösungen zu unterscheiden. Durch weitgehende Verdünnung wird man dies Ziel leicht erreichen können; die Abstände der suspendierten Teilchen werden dann so groß, daß man den zwischen ihnen liegenden, zunächst homogenen Lichtkegel, welcher von den kleineren Teilchen herrührt, leicht erkennen kann. Bei noch weitergehender Verdünnung tritt dann Auflösung in Einzelteilchen (Submikronen) oder das Verschwinden des Lichtkegels ein (Amikronen). In letztem Falle kann man das Vorhandensein der außerordentlich fein zerteilten Materie durch Zusetzen von optisch leeren Fällungsmitteln leicht erweisen [1]). Durch diesen Zusatz werden die kolloidal gelösten Teilchen gezwungen, sich zu größeren zu vereinigen, die dann häufig das Gesichtsfeld dicht erfüllen.

Auf diese Weise konnte ich das Vorhandensein von kolloidalem Gold und von Albumin in nahezu homogenen Lösungen nachweisen.

Es wird sich für diejenigen, welche dieses Arbeitsgebiet später betreten wollen, empfehlen, immer derartige Prüfungen vorzuneh-

1) Zuweilen durch Aufkochen der Flüssigkeit, z. B. bei Eiweiß.

men, denn die Möglichkeit der Täuschung durch gröbere Teilchen liegt, namentlich bei Untersuchung konzentrierter Lösungen, für den Unerfahrenen sehr nahe[1]).

Polarisaton. Schon TYNDALL hat gezeigt, daß Teilchen, welche klein sind, gegen die Wellenlänge den Lichtstrahl polarisieren, während größere Teilchen dies nicht oder nur unvollkommen tun. Im Anschluß an RAYLEIGHs Theorie wurden diese Verhältnisse vielfach untersucht und TYNDALLs Beobachtungen bestätigt[2]).

Ich möchte hier eine Beobachtung mitteilen, die mit Rücksicht auf das Gesagte zunächst befremdlich erscheinen kann, die sich aber wiederholt bei Kolloiden bestätigt hat: es gibt Teilchen, die in der Flüssigkeit schweben, und, trotzdem sie verhältnismäßig groß sind gegen die Wellenlänge des Lichts, dasselbe dennoch total polarisieren, also durch Drehen des Nicol unsichtbar gemacht werden können. Teilchen dieser Art habe ich z. B. beobachtet bei der Fällung einer verdünnten Lösung von $CuSO_4$ mit Na_2CO_3; das von dem gefällten Hydrogel des Kupferkarbonats diffus zerstreute Licht erwies sich polarisiert, selbst wenn die Flocken so groß wurden, daß man sie mit freiem Auge sehen konnte.

Ähnliches gilt vom kolloidalen Eisenoxyd; sowohl die Lösung desselben wie ihre flockige Fällung polarisieren den Lichtstrahl linear und in demselben Sinne.

Diese Erscheinung scheint ziemlich allgemein zu sein, sie tritt auf, sobald in der Flüssigkeit Hydrogelteilchen schweben, gleichgültig ob dieselben groß oder sehr klein sind gegen die Wellenlänge des Lichtes. Darin liegt kein Widerspruch zu der oben erwähnten Regel von TYNDALL, denn die letztere bezieht sich auf Flüssigkeitströpfchen in Dampfnebeln und auch auf solche in Emulsionen wie in der Mastixtrübung, deren Polarisation PERNTER näher untersucht hat, wobei er u. a. zu dem Resultate kam, „daß

---

1) Es ist übrigens bei den Verdünnungsversuchen zu beachten, daß destilliertes Wasser zuweilen fällend auf einzelne Kolloide einwirkt (z. B. werden Globuline durch Wasser gefällt). In solchen Fällen muß man an Stelle von Wasser ein Verdünnungsmittel wählen, welches keine koagulierende Wirkung auf die Ultramikronen ausübt, wenn man die Teilchen in ihrem ursprünglichen Zustande erhalten will. In anderen Fällen kann die zunehmende Verdünnung aufsplitternd auf die Einzelteilchen wirken, z. B. durch Übergang in kristalloide Lösungen. Fälle dieser Art sind noch nicht näher untersucht.

2) Vergl. z. B. PERNTER, Wiener Denkschriften der Akademie der Wissenschaften 1901, Bd. LXXIII.

die Abwesenheit größerer Teilchen eine um so stärkere Herabdrückung der Polarisation mit sich bringt, je mehr und je größere derartige Teilchen beigemengt sind"[1]).

Die Hydrogelteilchen muß man sich aber ganz durchsetzt denken mit Flüssigkeit; das Hydrogel besitzt feinwabige Mikrostruktur nach BÜTSCHLI oder besteht aus Schaumzellen, Schaumkammern mit unsichtbaren Wänden nach QUINCKE. Derartige Strukturen, aber noch viel feinere und vielleicht anders geartete, müssen wir wohl in jedem Hydrogelteilchen annehmen, selbst wenn es kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist, d. h. so klein, daß die Beobachtung seiner Struktur nicht mehr möglich ist.

Kehren wir zur ultramikroskopischen Beobachtung der Gelteilchen zurück, so ergiebt sich zunächst ein auffallender Unterschied zwischen dieser und der Beobachtung mit freiem Auge.

Während die durch die ausgeschiedenen Teilchen des Fe_2O_3-Hydrogels abgebeugten Strahlen, makroskopisch betrachtet, nicht viel heller erscheinen als die des Lichtkegels im ursprünglichen Hydrosol und durch Drehen der Polarisationsebene des NICOLschen Prismas nahezu vollkommen ausgelöscht werden können, sieht man bei ultramikroskopischer Beobachtung derselben Flüssigkeit neben zahlreichen, kleinen Teilchen auch im blendendem Glanze erstrahlende, größere Teilchen, deren Licht zwar geschwächt, aber bei keiner Stellung des NICOLschen Prismas ganz ausgelöscht werden kann; dagegen verschwinden die weniger hellen Teilchen bei Stellung des NICOL $\perp$ zur Einfallsebene ganz oder teilweise, ja zuweilen auch dann, wenn sie eine beträchtliche Größe erreicht haben.

Eine Erklärung dieser Erscheinung will ich hier nicht geben und mich damit begnügen darauf hinzuweisen, daß man aus dem Grade der Polarisation bei Hydrogelteilchen zunächst keinen Rückschluß auf deren Größe ziehen kann. Man ist zur Ermittelung ihrer Größe oder richtiger der Masse der in ihnen enthaltenen Kolloidsubstanz auf die gleich näher zu besprechenden Methoden angewiesen.

Farbe. Häufig sind ultramikroskopische Teilchen gefärbt, und zwar ist die Farbe ihrer Beugungsscheibchen, wenn die Teilchen untereinander gleichartig sind, der von der Gesamtmasse der Flüssigkeit hindurchgelassenen annähernd komplementär, wie schon a. a. O. mitgeteilt worden ist[2]).

1) loc. cit. p. 10 (p. 310).

2) SIEDENTOPF und ZSIGMONDY loc. cit.

Soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, ist dieses Verhalten allgemein; sie deuten — in Übereinstimmung mit dem bekannten Verhalten trüber Medien — darauf hin, daß die Färbung der Flüssigkeit dadurch zustande kommt, daß aus dem einfallenden Lichtbündel vorzugsweise diejenigen Strahlengattungen entfernt werden, welche von den Einzelteilchen abgebeugt werden. Es liegt nahe, diese Anschauung auch auf die von den Molekülen der Farbstofflösungen abgebeugten Strahlen auszudehnen, nur entzieht sich eine derartige Hypothese zunächst der Prüfung wegen der geringen Intensität der Beugung an so kleinen Massenteilchen.

Will man die Farbe der Einzelteilchen richtig beurteilen, so ist es aus naheliegenden Gründen notwendig, die Flüssigkeit bis annähernd zur Farblosigkeit einer $^1/_4$ cm[1]) dicken Schicht zu verdünnen.

3. Ermittelung der Teilchengröße.

In der mehrfach erwähnten Abhandlung[2]) wurden zwei Methoden zur Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen ausführlich beschrieben. Es wurde dabei hervorgehoben, daß diese Methoden nur zur Ermittelung der durchschnittlichen Maße der Einzelteilchen führen und zwar aus der Formel $\frac{A}{n}$, wenn A die Masse der zerteilten Substanz in der Volumeinheit, n die Anzahl der Teilchen in derselben bedeuten.

Zum Zwecke der übersichtlichen Darstellung wurde für Goldrubingläser auch die durchschnittliche Leardimension der Einzelteilchen berechnet unter Annahme einer Würfelgestalt der Goldteilchen[3]) und voller Raumerfüllung mit metallischem Golde vom spez. Gew. $s = 20$[4]) und zwar aus der Formel $l = \sqrt[3]{\frac{A}{s \cdot n}}$.

1. Methode. Es kommt bei dieser Methode darauf an, ein bestimmtes, erleuchtetes Flüssigkeits- oder Glasvolumen V geeignet abzugrenzen, die Größe dieses Volumens zu bestimmen und die in demselben enthaltenen Teilchen auszuzählen. Mit dem Okular-

1) Ungefähre Weglänge des Lichtstrahls in der Flüssigkeit.

2) Siedentopf und Zsigmondy loc. cit., p. 16—29.

3) Daß diese Annahme wahrscheinlich nicht ganz zutreffend ist, wurde p. 36 der zitierten Abhandlung angeführt; betreffs der ausführlichen Besprechung der Fehlerquellen verweise ich auf p. 21—29 der cit. Abh.

4) Rose fand das spezifische Gewicht des gefällten Goldes = 19,55 bis 20,7.

mikrometer läßt sich ein Teil des Strahlenkegels bei dd vorn und rückwärts scharf abgrenzen, womit Länge und Breite des ausgezählten Volumens bekannt werden. (Vergl. Fig. 4). Die Tiefe des auf diese Weise abgegrenzten, erleuchteten Volumens V[1]) läßt sich nach Drehen des Präzissionsspaltes S (vergl. Fig. 2 Kapitel IV) um 90° leicht mit Hilfe des Okularmikrometers bestimmen.

Die Masse A des in der Volumeinheit enthaltenen, zerteilten Körpers ergibt sich ohne weiteres aus der Konzentration, wenn die Gesamtmasse des zerteilten Körpers in Form ultramikroskopischer Teilchen vorhanden ist, wie bei vielen kolloidalen Goldlösungen. Ist aber ein Teil des zerteilten Körpers in homogener Lösung (α), ein anderer in Form submikroskopischer Teilchen (β) vorhanden, so setzt man, solange β unbekannt ist, an Stelle des letzteren

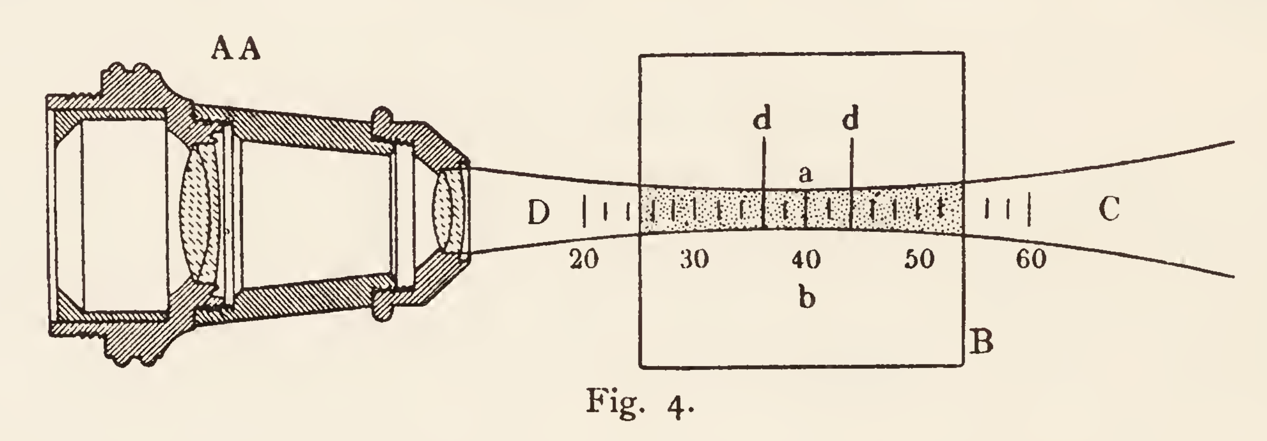


Fig. 4.

die Gesamtmenge ($\alpha+\beta$) ein und erhält so eine obere Grenze der Teilchengröße[2]).

Bezüglich aller Details bei der Volumbestimmung wie auch bezüglich der Fehlerquellen dieser Methode möchte ich auf die Originalarbeit verweisen und hier nur erwähnen, daß bei exakter Ausführung der Größenbestimmung die Fehler nicht 20 Proz. des Wertes für die Lineardimension übersteigen, meist aber erheblich kleiner sind.

II. Methode. Aus den Teilchenabständen erhält man unter den gleichen Voraussetzungen, wie oben die Lineardimension l aus

$l = \sqrt[3]{\frac{A}{s}} \cdot r$, wenn r der mittlere Abstand der Teilchen ist.

1) Ausführlichere Mitteilung s. p. 17, 21 und 22 der zitierten Abhandlung. Man beachte, daß die auf die angegebene Art bestimmte Tiefe des erleuchteten Volumens nur dann in die Rechnung eingeführt werden darf, wenn sie kleiner ist als die Sehtiefe des Mikroskops.

2) Zuweilen läßt sich β auf indirektem Wege ermitteln, wie bei Goldrubingläsern, wo wir β durch Kolorimetrie bestimmen konnten. Die obere Grenze ist nicht weit von der wirklich vorhandenen Teilchengröße verschieden, vorausgesetzt, daß nicht α die Hauptmenge des vorhandenen Körpers ausmacht.

Es ist bei Anwendung dieser Methode zu beachten, daß der mittlere Teilchenabstand nur dann richtig geschätzt werden kann, wenn die Tiefe der beobachteten Schicht ebenso groß ist wie der mittlere Teilchenabstand. Man hat demnach die Tiefe der beobachteten Schicht den Abständen annähernd anzupassen; tut man das nicht oder ist letzteres nicht möglich, so erhält man scheinbare Abstände, die zuweilen von den wahren nicht unerheblich abweichen können.

Wie schon a. a. O.[1]) erwähnt, wird die Schätzung der Abstände bei Flüssigkeiten durch die Bewegung der Teilchen sehr erschwert; man muß daher zahlreiche Schätzungen bei ein und derselben Flüssigkeit vornehmen, um einen brauchbaren Mittelwert zu erhalten; die Sicherheit der erhaltenen Resultate wird aber beträchtlich erhöht, wenn man bei verschiedenen Graden der Verdünnung arbeitet.

Bei den kolloidalen Goldlösungen habe ich meist in folgender Weise verfahren: jede zu untersuchende Flüssigkeit wurde zunächst auf den Gehalt 0,005 Proz. metallischen Goldes gebracht und, wenn möglich, an dieser die erste Schätzungsreihe vorgenommen. Hierauf wurde das Hydrosol auf das 8, 27, 125fache oder auf das 10, 100, zuweilen 1000fache verdünnt und bei jeder einzelnen Verdünnung wieder eine Schätzung der Teilchenabstände vorgenommen. Aus allen erhaltenen Zahlen wurden dann Mittelwerte und daraus die Abstände bei der ursprünglichen Konzentration berechnet und zur Kontrolle der erhaltenen Werte in vielen Fällen noch die Anzahl der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Teilchen nach der ersten Methode ermittelt.

Erste Methode auf Flüssigkeiten angewandt. Da die Teilchen sich fortwährend bewegen, ist es nicht möglich, eine größere Zahl derselben durch Auszählen zu ermitteln; man ist daher genötigt, das erleuchtete Flüssigkeitsvolumen so abzugrenzen, oder bei gegebenem Volum die Flüssigkeit so zu verdünnen, daß etwa 2—5 Teilchen, deren Zahl sich durch einen Blick noch leicht feststellen läßt, durchschnittlich in demselben enthalten sind.

Durch öftere Wiederholung derselben Prozedur an verschiedenen Stellen der Flüssigkeit und bei verschiedenen Verdünnungsgraden erhält man recht gute Mittelwerte für die Anzahl der in der Volum-

---

1) Siedentopf und Zsigmondy loc. cit. p. 29.

einheit enthaltenen Teilchen und kann auf diesem Wege die nach der anderen Methode erhaltenen Werte kontrollieren[1]).

Beide Methoden lassen natürlich keinen großen Grad der Genauigkeit erreichen, sie reichen aber vollständig für den Zweck der vorliegenden Mitteilung aus, einige Ordnung in ein der direkten Beobachtung bisher unzugängliches Gebiet zu bringen. Auch hat man eine gute Kontrolle für die Teilchengröße in der Helligkeit der Beugungsscheiben, weil die Teilchen einer bestimmten Substanz, welche man als die größeren bestimmt hat, im Allgemeinen auch mehr Licht abbeugen müssen. Helligkeit und Farbe der Beugungsbilder, sowie die Art ihrer Bewegung sind für die Teilchen so charakteristische Merkmale, daß es leicht gelingt, in einer Mischung zweier Flüssigkeiten von verschiedener Beschaffenheit durch ultramikroskopische Betrachtung die Teilchen, welche der einen Flüssigkeit angehören, von denjenigen der anderen Flüssigkeit zu unterscheiden.

Die Resultate der weiter unten mitgeteilten Versuchsreihe stützen sich demnach gegenseitig.

Es mag hier noch erwähnt werden, daß Goldteilchen, für welche eine Lineardimension von 15 $\mu\mu$ ($15 \cdot 10^{-6}$ mm) gefunden wurde, an der Grenze der Sichtbarkeit bei der Beleuchtung mit

---

1) Bei Flüssigkeiten, welche Teilchen verschiedener Größe nebeneinander enthalten, bemerkt man, dass die Teilchenzahl in einem bestimmten Volumen nicht der Konzentration des kolloidal gelösten Körpers proportional gefunden wird, sondern daß dieselbe in der konzentrierteren zu klein ist. Dieser Fall tritt sehr häufig ein. Ich erhielt z. B. bei Silberhydrosol (nach Bredig) im Durchschnitt von ca. 20 Einzelschätzungen bei einer Konzentration c = 0,0037 %:

Konzentration	in 440 μ^3	auf Konzentrat. c umgerechnet
c	3,5 Teilchen	3,5
c/2	2,28 „	4,56
c/4	1,95 „	7,8
c/8	1,62 „	12,9

Man zählt also bei stärkerer Verdünnung verhältnismäßig viel mehr Teilchen als bei größerer Konzentration und der Grund davon ist hauptsächlich darin gelegen, daß die kleineren Teilchen erst bei stärkerer Verdünnung deutlich wahrnehmbar werden, wenn durch Verdünnung die größeren z. T. aus dem Gesichtsfeld entfernt worden sind.

Die durchschnittliche Lineardimension würde nach der ersten Zählung im Verhältnis $\sqrt[3]{12,9} : \sqrt[3]{3,5}$, also etwa 1,5 mal größer gefunden werden, als nach der letzteren Zählung. Man wird in solchen Fällen besser tun, nicht die Durchschnittswerte sondern die Grenzwerte, welche man bei verschiedenen Graden der Verdünnung erhalten hat, anzugeben.

elektrischem Bogenlicht liegen[1]), und daß man kleinere Teilchen nur bei Anwendung von Sonnenlicht wahrnehmen kann, die kleinsten noch sichtbar zu machenden bis gegen 5 $\mu\mu$ hinab aber nur bei hellstem Sonnenlicht an ganz klaren Tagen und bei vollkommener Dunkeladaptation bemerkt.

Da die Lichtbrechung im metallischen Golde aber von derjenigen des Wassers außerordentlich verschieden ist, und diese Verschiedenheit die Sichtbarmachung sehr kleiner Teilchen begünstigt, so ist zu erwarten, daß man Teilchen anderer Körper, die kleiner als 15 $\mu\mu$ sind, mit den vorhandenen Einrichtungen bei Bogenlicht nicht werde sichtbar machen können, abgesehen von denjenigen einiger, weniger Metalle und (vielleicht auch) fluoreszierender Farbstoffe.

Dies mußte hier erwähnt werden, weil von anderen etwas abweichende Angaben über die Grenze der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen gegeben worden sind, die leicht zu einer Überschätzung der von H. Siedentopf und mir beschriebenen Methode führen könnten. Es ergibt sich aus dem Gesagten auch ohne weiteres, daß, wenn man in der Lösung eines als Elektrolyt gelösten Farbstoffes, wie Säurefuchsin, Naphtolgelb etc. gefärbte Teilchen mit dem Ultramikroskop wahrnimmt, diese Teilchen nicht die Moleküle oder Ionen des betreffenden Farbstoffs sein können, also auch nicht seine kleinsten Teilchen.

VII. Darstellung der kolloidalen Goldlösungen.

Die für die weiter unten beschriebenen Versuche verwendeten Hydrosole des Goldes wurden nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt.

Das eine habe ich in Liebigs Annalen 301 p. 30 beschrieben, das andere soll an dieser Stelle bekannt gegeben werden.

Das erste Verfahren. Nach dem ersten Verfahren wird eine verdünnte Goldchloridlösung mit Kaliumkarbonat versetzt und

1) Diese Angabe bezieht sich auf unsern gewöhnlich gebrauchten Apparat zur Untersuchung von Flüssigkeiten (Beleuchtungsobjektiv AA [num. Ap. = $\frac{1}{8}$] und Beobachtungsobjektiv D^* [num. Ap. = $\frac{3}{4}$]). Die Helligkeit der Beugungsscheibchen ist nach Siedentopf proportional dem Quadrat des Produktes der numerischen Aperturen des Beleuchtungs- und des Beobachtungsobjektives anzusetzen.

bei Siedehitze mit Formaldehyd reduziert. Wenn man hochrote und klare Flüssigkeiten erhalten will, die sich als Reagens auf Kolloide verwenden lassen, so muß man die in der Zeitschrift für analytische Chemie[1]) gegebene Vorschrift genau befolgen.

Das wesentlichste Erfordernis ist destilliertes Wasser von genügender Reinheit. Dabei ist die Abwesenheit von Elektrolyten nicht so sehr erforderlich wie die Abwesenheit von Kolloiden; Spuren der ersteren schaden schon deshalb nichts, weil ja durch die Reagentien eine gewisse Menge von ihnen in das Wasser gebracht wird. Dagegen können die Spuren von Kolloiden, die fast in jedem käuflichen destillierten Wasser enthalten sind, die Gewinnung hochroter Goldhydrosole vollkommen verhindern. Man erhält mit solchem Wasser häufig blaue, violette oder purpurne Suspensionen, die nach Tagen oder Wochen den größten Teil ihres Goldgehalts fallen lassen.

Darum gab ich die Vorschrift, das destillierte Wasser nochmals zu destillieren und einen Silberkühler zur Kondensation zu verwenden[2]).

Als Verunreinigungen, die äußerst schädlich wirken, habe ich bisher erkannt: Erdalkaliphosphate, Silikate aus der Glassubstanz, kolloidal gelöste Substanzen aus den gewöhnlich verwendeten Kühlröhren stammend, organische Substanzen in käuflichem Wasser u. dgl. m.

Es ist nicht schwer, sich ein Bild von der Wirkung dieser Verunreinigungen zu machen. Die kolloidal gelösten Substanzen durchsetzen das ganze Wasser und sind trotz ihrer minimalen Menge so dicht in demselben verteilt, daß die Abstände ihrer Einzelteilchen meist kleiner sind als die Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskops. Sie erscheinen darum, wie oben beschrieben, bei ultramikroskopischer Betrachtung als ein äußerst schwacher, homogener, polarisierter Lichtkegel (zwischen viel größeren Staubteilchen); der feinste Staub der Flüssigkeiten KONOWALOWS[3]), der nach Angaben

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1901, Bd. XL, p. 710.

2) Manchmal erhielt ich auch hochrote Flüssigkeiten bei Benutzung von ausgefrorenem Wasser, einmal sogar bei Benutzung von Wasser, das in einem Zinnkühler kondensiert worden war, allerdings nur nach längerer Destillation. Ähnliches beobachtete auch W. BILTZ, Göttinger Nachr. 1904, H. 1.

3) KONOWALOW, DRUDEs Ann. 1903, Bd. X, p. 360—392 sowie 1903, Bd. XII, p. 1160—64. — Die Bezeichnung feinster Staub ist vielleicht nicht ganz glücklich gewählt, denn die gewöhnlichen Staubteilchen sind meist unvergleichlich größer.

dieses Forschers eine große Rolle spielt bei Trübungen kritischer Lösungen, dürfte, soweit es sich um wässerige Flüssigkeiten handelt, gleichbedeutend sein mit den hier beschriebenen, kolloidalen Verunreinigungen.

Eine Möglichkeit für die Bildung größerer, trübender Teilchen ist gegeben durch die gegenseitige Fällung von Kolloiden. Wie PICTON und LINDER[1]), LOTTERMOSER[2]) und kürzlich W. BILTZ[3]) gezeigt haben, fällen sich Kolloidlösungen mit entgegengesetzt geladenen Teilchen gegenseitig aus. Wenn nun reduziertes Gold und die kolloidalen Verunreinigungen entgegengesetzt geladen sind, so ist die Möglichkeit zur Bildung von gröberen Trübungen gegeben[4]).

Es können auch andere Verhältnisse eintreten, deren Besprechung zu weit führen würde.

Bei Anwendung genügend reinen Wassers kann man noch eine quantitative Reduktion des Goldes mit Formaldehyd erreichen in Flüssigkeiten, die nur 0,00005 Proz. Gold enthalten also 100 mal weniger Gold als die hochroten Flüssigkeiten, und die sich ohne Zersetzung auf den 50 sten Teil ihres Volumens und noch weiter einkochen lassen. In solchen Flüssigkeiten ist das Gold amikroskopisch, d. h. in so kleinen Teilchen enthalten, daß ihre Sichtbarmachung nicht mehr gelingt.

---

1) loc. cit.

2) Über anorganische Kolloide, Stuttgart 1901.

3) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 1905, Bd. XXXVII, p. 1095—1116.

4) Vor kurzem hat JORDIS (Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, p. 510) der Vermutung Ausdruck verliehen, daß die im Wasser gelösten Verunreinigungen als „Solbildner" zur Bildung der kolloidalen Metalle erforderlich seien. JORDIS geht von seinen Beobachtungen bei der Kieselsäure und wohl auch von den Beobachtungen LOBRY DE BRUYNS und PAALS aus, daß bei Gegenwart von gewissen organischen Stoffen (Schutzkolloiden) leicht konzentriertere Lösungen von kolloidalem Golde zu erhalten sind als ohne dieselben. — Es darf aber nicht übersehen werden, daß die Kolloide LOBRY DE BRUYNS und PAALS Analoga zum CASSIUSschen Purpur sind, welche ein gänzlich anderes Verhalten gegen Reagentien und beim Eintrocknen zeigen als das nach BREDIGS oder meiner Vorschrift hergestellte, kolloidale Gold, auch anderen Entstehungsbedingungen unterworfen sind. Darauf werde ich später noch zurückkommen. — Ein Schutzkolloid würde allerdings die Herstellung von kolloidalem Gold begünstigen und als „Solbildner" wirken; die im Wasser enthaltenen Verunreinigungen haben aber meist die entgegengesetzte Wirkung, sie sind nicht „Solbildner" sondern Solzerstörer. Daher die Vorschrift, mit möglichst reinem Wasser zu arbeiten. — Der Alkali- oder Alkalikarbonatzusatz bezweckt, wie schon BREDIG hervorgehoben hat, eine Verminderung der Konzentration der Wasserstoffionen, die ebenfalls der Bildung von Metallhydrosolen entgegenwirken oder eine Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration, welche die Bildung von Goldhydrosol begünstigt (vgl. auch p. 54 u. 64—66).

Das zweite Verfahren, nach welchem kolloidale Goldlösungen, die beinahe homogen sind, hergestellt werden, kann als Kombination meines Verfahrens mit demjenigen von FARADAY angesehen werden. Dieses Verfahren bietet sogar den Vorteil, selbst in konzentrierter Lösung (0,005 Proz. Au) die feinsten Zerteilungen des Goldes verhältnismäßig leicht zu erhalten.

Ich verwende in genau derselben Konzentration die gleiche Mischung wie zur Reduktion mit Formaldehyd, reduziere aber (anstatt mit Formol in der Hitze) mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung bei gewöhnlicher Temperatur. (Mengenverhältnis: 120 CC im Silberkühler kondensiertes Wasser, 15 mg $AuCl_4H \cdot 3\,H_2O$, 37 mg K_2CO_3.) Wesentlich ist hier wie dort die Verwendung eines kolloidfreien Wassers. Die Bildung des Hydrosols erfolgt langsam, indem die Flüssigkeit zunächst hell bräunlichrot und dann allmählich hochrot wird, oft mit einem Stich ins Braunrote, ohne die geringste Trübung weder im durchfallenden noch im auffallenden Lichte.

Wenn die Herstellung einer guten Lösung gelungen ist[1]), so bemerkt man bei Prüfung mit einer Linse und Sonnenlicht, daß die diffuse Zerstreuung in ihr fast ganz fehlt, daß sie kaum merklich verschieden ist von der der Reagentienmischung ohne Gold. Ultramikroskopisch sieht man in ihr einzelne vergoldete Staubteilchen und dazwischen einen unauflösbaren, äußerst schwachen Lichtkegel, der bei Verdünnung der Flüssigkeit mit möglichst reinem Wasser bald verschwindet, ohne daß die Einzelteilchen darin wahrnehmbar würden.

Das Kochen verträgt diese Flüssigkeit ohne sich zu verändern im Gegensatz zu den von FARADAY hergestellten, die sich dabei trübten und ihren Goldgehalt absetzten.

Es genügt aber die Verunreinigung von 120 CC des reinsten Wassers (im Silberkühler kondensiert) mit wenigen Tropfen eines Wassers, in welchem Glaspulver aufgeschlämmt war, oder auch die Verwendung von käuflichem, destilliertem Wasser zur Darstellung der Goldlösung, um zuweilen stark getrübte Flüssigkeiten, die wie die FARADAYschen beim Kochen violett wurden und absetzten, an Stelle der nahezu homogenen zu erhalten[2]).

---

1) Man muß hier aus einer größeren Anzahl gesondert hergestellter Flüssigkeiten die besten aussuchen, um Flüssigkeiten höchster Homogenität zu erhalten.

2) Bei diesen Versuchen wurde kein Alkalikarbonat zugesetzt.

Der Einfluß der kolloidalen Verunreinigungen des destillierten Wassers auf die Goldreduktion war FARADAY nicht bekannt[1]); er erhielt darum durch Reduktion mit Phosphor verschiedenartige Flüssigkeiten, meist Suspensionen, die bald nach ihrer Herstellung absetzten, zuweilen auch haltbare kolloidale Lösungen, die aber das Kochen nicht aushielten.

VIII. Ultramikroskopische Untersuchung der Goldlösungen.

Die in nachstehender Tabelle wiedergegebenen Zahlenwerte sind das Resultat einer recht mühevollen Untersuchung. Abgesehen davon, das dieselbe mehrfach unterbrochen und von neuem aufgenommen werden mußte, war die Arbeit dadurch erschwert, daß ich meist auf direktes, helles Sonnenlicht angewiesen war, mit dem wir in Jena recht spärlich bedacht sind; häufig trat der Fall ein, daß gerade dann eine Wolke vor die Sonne trat, wenn die Vorbereitungen für die Untersuchung zu Ende gebracht worden waren.

Am besten untersucht ist das Hydrosol Au_{97}, für das ein Mittelwert aus mehr als 300 Einzelschätzungen in Gemeinschaft mit Dr. F. KIRCHNER bei 3 verschiedenen Konzentrationen gewonnen wurde.

Wir erhielten als Mittelwert für die Abstände der Teilchen:

	Abstand	berechneter Abstand für die unverdünnte Flüssigkeit
bei der unverdünnten Flüssigkeit . . .	0,97 μ	—
„ „ Verdünnung 1 : 8	2,33 „	1,16 μ
„ „ „ 1 : 125	5,67 „	1,13 „

Mittelwert sämtlicher Beobachtungen: 1,13 μ
daraus berechnete Teilchengröße: 15,25 $\mu\mu$.

Die Werte für die Teilchengröße der anderen Flüssigkeiten, welche weniger eingehend untersucht wurden, werden beträchtlich

---

1) Auch der von mir gefundene günstige Einfluß des Zusatzes von Alkalikarbonaten auf die Bildung feinerer Zerteilungen (zum Zwecke der Neutralisation der entstehenden Säure) war ihm nicht bekannt. Es gelingt übrigens, mit Phosphor auch ohne K_2CO_3 sehr weitgehende Zerteilungen zu erhalten, wenn man die übrigen Bedingungen einhält. Von Einfluß auf die Beschaffenheit der Goldlösung sind noch: Alter der verwendeten Phosphorlösung und der Grad ihrer Verdünnung.

größere Abweichungen von dem wahren Mittelwerte zeigen, in einzelnen Fällen dürfte der Fehler bis 30 Proz. betragen. Mit großer Unsicherheit sind Werte für die an der Grenze der Wahrnehmbarkeit stehenden Flüssigkeiten behaftet. Andererseits wird die Sicherheit der erhaltenen Resultate wesentlich unterstützt durch die Übung, welche das Auge erlangt, aus der Helligkeit der Beugungsbilder auf die Teilchengröße zu schließen[1].

Wie schon wiederholt erwähnt, führt unsere Methode nur zu einem Durchschnittswert für die Masse der Teilchen; zum Zwecke des bequemeren Vergleichs wurden, wie auch früher, die Lineardimensionen daraus berechnet unter Annahme einer Würfelgestalt der Teilchen und voller Raumerfüllung mit metallischem Golde. Ich möchte aber ausdrücklich davor warnen, die Vorstellung von Würfel- oder Kugelgestalt als den Tatsachen entsprechend anzusehen; viele Beobachtungen sprechen dafür, daß eine allseitig gleichartige Ausbildung bei den Metallteilchen nicht oder nur in einzelnen Fällen realisiert ist. Darauf komme ich noch a. a. O. zurück.

In der folgenden Tabelle ist in der ersten Spalte die Bezeichnung der Goldlösungen angegeben, wobei unter AuP die nach der zweiten Methode mit Phosphor erhaltenen Lösungen, unter Au_{73}, Au_{101} etc. die nach der ersten Methode erhaltenen angeführt sind. Mit Ausnahme von Au_{73} und Au_{73a}, die aus einer 0,0005 Prozent Gold enthaltenden Goldchloridlösung reduziert wurden, enthielten alle anderen Flüssigkeiten bei der Darstellung 0,005 bis 0,006 Proz. Au. Sie wurden bei der Untersuchung auf 0,005 Proz. Au und auf die Bruchteile dieses Gehalts verdünnt.

In der zweiten und dritten Spalte ist die Farbe der Teilchen und Flüssigkeiten, resp. wenn jene einzeln nicht sichtbar waren, diejenige des Lichtkegels angegeben.

Die Werte für die zurückgelegten Weglängen A der submikroskopischen Teilchen in Spalte V, sollen nur zur vorläufigen Orientierung dienen. Es sind hauptsächlich die Translationsbewegungen ins Auge gefaßt, während die viel kleineren Oszillationsbewegungen, denen jedes Teilchen unterworfen ist, nicht angeführt sind. Als Regel — nicht ohne Ausnahme — ist hier anzuführen, daß die Bewegung umso lebhafter wird, je kleiner die Teilchen

---

1) Die Helligkeitsunterschiede sind, wie schon in DRUDEs Ann., Bd. X, p. 29, angeführt, außerordentlich groß.

und je mehr davon in der Volumeinheit enthalten sind; durch Verdünnung nimmt also die Lebhaftigkeit der Bewegung etwas ab.

Sehr große Goldteilchen und vergoldete Staubteilchen schweben meist ruhig in der verdünnten Flüssigkeit; sie werden aber von den kleineren in der konzentrierten zuweilen gestoßen und erhalten dadurch Bewegung.

In der Tabelle sind die Flüssigkeiten geordnet nach der Größe ihrer Teilchen.

Betrachtet man die Tabelle, so stößt man gleich oben auf eine höchst interessante Flüssigkeit: AuP_{16}; frisch bereitet ist dieselbe hochrot und vollkommen klar im auffallenden wie im durchfallenden Lichte. Das Gold ist in ihr bis annähernd zur Homogenität zerteilt, denn abgesehen von den gröberen, gelben Teilchen in 0,05 mm Abstand, wahrscheinlich vergoldeter Staub, ist von der Hauptmenge des Goldes selbst bei Beobachtung im Ultraapparat kaum eine Andeutung zu finden.

Die Milliarden von Einzelteilchen die sonst jeden Tropfen der anderen Flüssigkeiten (z. B. Au_{92} oder Au_{101}) erfüllen, fehlen hier vollständig, oder richtiger, sie entziehen sich durch ihre Kleinheit der Beobachtung. Ja, ihr Vermögen, Licht abzubeugen, ist so gering geworden, daß sie selbst in ihrer Gesamtheit nicht viel mehr Licht abbeugen, als von der gefärbten Flüssigkeit absorbiert wird, so daß es zweifelhaft erscheint, ob ein von den Goldteilchen der Lösung herrührender Lichtkegel sich überhaupt nachweisen läßt. Daß es sich hier aber um eine kolloidale Lösung metallischen Goldes handelt und nicht etwa um irgend eine rote, chemische Verbindung des Goldes, davon kann man sich sofort überzeugen durch Zusatz von Elektrolyten; wie der Versuch in der zweiten Reihe der Tabelle zeigt, tritt dabei der bekannte Farbenumschlag in Blau ein, und der Lichtkegel — von Goldteilchen herrührend — wird dann sichtbar. (Näheres darüber Kap. XII.) Daß die Reduktion mit Phosphor bis zum Metalle führt, hat schon FARADAY[1]) nachgewiesen. Ich habe wiederholt Flüssigkeiten AuP geprüft und bin zu dem Resultate gekommen, daß, wenn man sich genau an meine Vorschrift hält, fast homogene Goldlösungen erhalten werden können[2]). Auch durch Reduktion des Goldes mit Formaldehyd erhielt ich, wie schon erwähnt, Flüssigkeiten ähnlich feiner Zerteilung aller-

1) Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London 1857, Vol. CXLVII, p. 163.

2) Bei geringen Abweichungen von der Vorschrift kann man auch zu ganz trüben Flüssigkeiten kommen.

Tabelle 4.

	I	II	III	IV	V	VI
	Bezeichnung	Farbe der Flüssigkeit	Farbe der Teilchen (T.)[1], des Lichtkegels (Lk.)	Berechnete mittlere Teilchengröße in $\mu\mu$	A.[4]) in μ	Datum der Herstellung
1	AuP_{16}	hochrot	—	?	?	
2	$AuP_{16} + NaNO_3$	blau	Lk. u. T. goldgelb	?		
3	AuP_{16}	rot	Lk. weißlich[2])			
4	AuP_{16}	rot mit violettstich	Lk. gelblich			
5	AuP_{16}	violettrot	Lk. goldgelb[3])			
6	Au_{73}	rosa	Lk. grünlich			6./7. 01
7	Au_{73a}	rosa	Lk. grünlich	ca. 6	über 10	6./7. 01
8	Au_{92}	hochrot	T. grün	ca. 10	3—10, auch 20	15./3. 02
9	Au_{97}	hochrot	grüne, wenige goldgelbe T.	15,3		
10	Au_{101}	hochrot	T. grün, einzelne gelbe	15,5		
11	Au_{95} u. Eiweiß	rot	grüne und gelbe T.	15,5	2—15, 3—9	
12	Au_{92b}	hochrot	T. grün	17		
13	Au_{90}	hochrot	T. grün	18	2—15	13./3. 02
14	Au_{91a}	violettrot	T. gelb u. grün	ca. 23	1—3	15./3. 02
15	Au_{83a}	violettrot	T. rot, grün, gelb	32	0,7—1,5 einige 3—6	19./2. 02
16	Au_{208a}	hochrot	grün	32		
17	Au_{70}	violett	gelb, rot, grün	35	1—7	6./7. 01
18	Au_{90} + NaCl + Leim	schmutzig blau	kupferrot	30		
19	Au_{90} + NaCl + Leim	blauviolett	goldgelb	54	$A < 1\ \mu$	
20	Au_2	purpurrot	gelbgrüne T. sehr hell	38		1898
21	Goldsuspension a	violettrot	T. grün, gelb, rot	75	2—3	
22	Goldsuspension b	hellviolett	gelb	95		
23	Goldsuspension c	bläulich	gelb	130		

1) In den hochroten und rosa Flüssigkeiten finden sich — auch wenn nicht speziell erwähnt — gewöhnlich größere gelbe Teilchen in geringer Anzahl.

2) Wenn der Lichtkegel sehr lichtschwach ist, so erscheint er in gefärbten Medien meist weißlich. Es rührt dies hauptsächlich daher, daß gerade die am stärksten abgebeugte Farbe vom gefärbten Medium hauptsächlich absorbiert wird. Für sehr lichtschwache Farben verliert übrigens auch das Auge das Unterscheidungsvermögen. Bei Rubingläsern wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß die weißliche Farbe in deutliches Grün überging, sobald man auf den äußersten Rand des Präparates einstellte.

VII Datum der Beobachtung	VIII Bemerkungen
13./3. 02	Einzelne gelbe Teilchen in 40—50 μ Abstand, zwischen denen kein Lichtkegel bemerkbar war oder höchstens die Andeutung eines solchen.
13./3. 02	Der Zusatz von $NaNO_3$ erzeugt goldgelbe Nebel; allmählich werden massenhaft kleine, goldgelbe Teilchen sichtbar.
10./4. 02	Helle Teilchen, dazwischen homogener Lichtkegel, auch bei Verdünnung nicht auflösbar. Licht des Kegels linear polarisiert.
17./4. 02	Lichtkegel nicht auflösbar; er wird beim Verdünnen immer undeutlicher, bis zum Verschwinden.
23./4. 02	Lichtkegel recht intensiv, aber auch nach dem Verdünnen nicht auflösbar. Durch Drehen des Nicol zum Verschwinden zu bringen.
22./3. 02	Diffuser Lichtkegel, der zeitweilig heterogenes Aussehen annimmt.
7./4., 15./4. 02	Nur bei hellstem Sonnenschein auflösbarer Lichtkegel; äußerst lebhafte Bewegung.
23./4. 02	Flüssigkeit dicht erfüllt mit Teilchen in äußerst lebhafter Bewegung; Schätzung der Abstände nur bei starker Verdünnung möglich.
März 1903	Beobachter: Kirchner und Zsigmondy.
3./11., 13./11., 9./11. 03	Bei Bogenlicht kaum auflösbarer Lichtkegel. Bei Sonnenlicht Einzelteilchen gut wahrnehmbar.
	Filtrat einer durch Pukallfilter ohne Rückstand hindurchgegangenen kolloid. Goldlösung.
29./4. 02	Klare Flüssigkeit.
14./3. 02	
4./4., 6./4. 02	Teilchen befinden sich in schwerfälliger Zitterbewegungen.
13./3., 21./03. 03	Teilweise abgesetzte Trübung; Teilchen ungleich groß, der Mittelwert der Teilchengröße entspricht daher nicht den wahren Verhältnissen.
	Schwach getrübte Flüssigkeit.
23./3. 02	Bei der Herstellung dieser Flüssigkeiten war gewöhnliches destilliertes Wasser verwendet worden; sie war von Anfang an violettrot, etwas getrübt.
25./3. 02	Au_{90} wurde verdünnt, hierauf mit NaCl und dann mit Leim versetzt.
	Teilchen hell, in schwerfälliger und langsamer Bewegung.
14./11. 03	Diese 5 Jahre alte Flüssigkeit war z. Zt. ihrer Herstellung unter geringem Gelatinezusatz auf ca. 1 % Au eingekocht und aufbewahrt worden; sie hatte wiederholt etwas roten, durchsichtigen Schlamm abgesetzt, der sich wieder zerteilen ließ.
	Abgesetzte Suspension, wieder aufgeschüttelt; auch die grünen Teilchen sehr hell.
	Abgesetzte Suspension, wieder aufgeschüttelt.
	Abgesetzte Suspension, wieder aufgeschüttelt.

3) Die Farbe des Lichtkegels ist hier nicht der des durchfallenden Lichtes komplementär; das deutet darauf hin, daß neben den amikroskopischen, gelbes Licht abbeugenden Teilchen, noch kleinere grün abbeugende vorhanden sind, deren Licht aber wegen seiner geringen Intensität nicht wahrgenommen werden kann.

4) Amplitude der Translationsbewegung.

dings nur, wenn ich Wasser von besonders guter Qualität zur Verfügung hatte und mit der Verdünnung der Goldchloridlösung vor der Reduktion auf das 80—100 fache der gewöhnlichen Konzentration, also bis ca. 0,00 005 Proz. Au herabging.

Zwischen der beschriebenen, feinsten Zerteilung des Goldes und derjenigen, bei welcher die Teilchen unter den günstigsten Umständen eben sichtbar werden (Au_{73a} 7. Reihe), gibt es eine ganze Reihe von Übergängen, die sich z. T. realisieren ließen, deren nähere Beschreibung aber zu weit führen würde.

Wenn man der Reihe nach Flüssigkeiten verschiedener Teilchengröße untersucht, bemerkt man im Ultraapparat bei zunehmender Teilchengröße die folgenden Erscheinungen: der Lichtkegel ist kaum wahrzunehmen (1. Reihe, AuP_{16}); er wird deutlicher, nimmt an Helligkeit zu (3. Reihe), verschwindet aber beim Verdünnen; man kann die Farbe des Lichtkegels erkennen (4—6. Reihe), der Kegel wird noch heller und gewinnt heterogenes Aussehen, aber noch immer sind die Goldteilchen amikroskopisch (Au_{73}); die Einzelteilchen werden bei genügender Verdünnung und bei hellstem Sonnenlicht wahrnehmbar (kleinste Submikronen z. B. in Flüssigkeit Au_{73a}); die Einzelteilchen werden auch bei Bogenlicht eben wahrnehmbar (10. Reihe und die folgenden). Die Teilchen werden immer heller und erglänzen in verschiedenen Farben (Reihe 14—20), ihre Beweglichkeit nimmt ab; endlich werden sie so groß, daß sie zu Boden sinken (21.—22. Reihe); sie müssen aber noch größer werden, um im Mikroskop bei gewöhnlicher Beleuchtung wahrnehmbar zu sein.

IX. Bewegung der Goldteilchen.

Da die Bewegung der kleinsten nahe der Grenze der Sichtbarkeit bei Sonnenlicht stehenden Teilchen bisher nur von wenigen Menschen beobachtet worden ist, seien über dieselbe einige Worte eingefügt[1]).

---

1) Für die Demonstration der ultramikroskopischen Teilchen bei Bogenlicht, gelegentlich der Vorführung unserer Apparate in Jena, Berlin, Kassel und Leipzig, waren von SIEDENTOPF und mir im Interesse der Deutlichkeit weniger feine Zerteilungen des Metalles mit Teilchen von 20—40 $\mu\mu$ gewählt worden.

Ich folge hier der Schilderung, welche ich für meinen Würzburger Vortrag unter dem unmittelbaren Eindrucke der ersten Beobachtung dieses seltenen Phänomens niedergeschrieben hatte, und die ich dann, da sie nach damaligen Anschauungen entschieden übertrieben erschienen waren, aus dem Manuskripte gestrichen hatte. Ich führte damals aus, daß größere, suspendierte Goldteilchen in der Flüssigkeit ruhig schweben und langsam zu Boden sinken oder nur unbedeutende BROWNsche Bewegungen ausführen, und daß man bei der Auffassung der kolloidalen Lösungen als Suspensionen zu der Vorstellung kommen müßte, die Goldteilchen verhielten sich in diesen ähnlich ruhig wie in den eigentlichen Suspensionen. Daran schloß sich die erwähnte Schilderung:

„Wie gänzlich unrichtig wäre diese Vorstellung! Die kleinen Goldteilchen schweben nicht mehr, sie bewegen sich — und das mit staunenswerter Lebhaftigkeit. Wer einen Schwarm tanzender Mücken sieht im Sonnenschein, der kann sich eine Vorstellung machen von den Bewegungen der Goldteilchen im Hydrosol des Goldes! Das ist ein Hüpfen, Tanzen, Springen, ein Zusammenprallen und Voneinanderfliehen, daß man Mühe hat, sich in dem Gewirre zurechtzufinden.

Diese Bewegung gibt Zeugnis von einem fortwährenden Durchmischen der Flüssigkeit, und sie dauert an Stunden, Wochen, Monate und, wenn die Flüssigkeit haltbar ist, selbst Jahre lang.

Träge und langsam ist dagegen die der BROWNschen analoge Bewegung der größeren Goldteilchen in Flüssigkeiten, die den Übergang zum gewöhnlichen absetzenden Golde bilden.

Die kleinsten, noch der Beobachtung zugänglichen Goldteilchen im Hydrosol des Goldes zeigen eine kombinierte Bewegung, zusammengesetzt aus einer Translationsbewegung, bei welcher das Teilchen in $^1/_6$ bis $^1/_8$ Sekunde den 100- bis 1000fachen Betrag seines eigenen Durchmessers zurücklegt, und einer Oszillationsbewegung von erheblich kürzerer Periode, wobei die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Oszillationsbewegung höherer Ordnung und kleinerer Amplitude zwar nicht festzustellen aber wahrscheinlich ist.“

In der Tabelle 4 (p. 104) Spalte V, Reihe 7 und 8 etc. sind unter A die Zahlenwerte für die Amplitude der Translationsbewegung in μ angegeben [1]. Das Hydrosol Au_{92} war zur Zeit der Untersuchung über einen Monat, das Hydrosol Au_{75} dreiviertel Jahr alt; trotzdem

1) Vergleiche über diese Angabe das weiter oben, Kap. VIII, p. 102 Gesagte.

zeigten sie äußerst lebhafte Bewegung. Auch in noch älteren Flüssigkeiten wurden ähnliche Bewegungen konstatiert, z. B. in der Flüssigkeit Au_{50} (hergestellt am 12. Oktober 1898, beobachtet am 26. April 1901)[1]. Mehrfach — namentlich bei weniger haltbaren Flüssigkeiten — wurde aber auch ein Abnehmen in der Lebhaftigkeit der Bewegung mit der Zeit wahrgenommen, wahrscheinlich in Zusammenhang mit der beginnenden Koagulation der betreffenden Lösungen.

Ich möchte hier ausdrücklich hervorheben, daß diese geschilderte Bewegung der kleinen Goldteilchen in mehrfacher Hinsicht abweicht von der typischen BROWNschen Bewegung[2].

In nachstehender Tabelle sind einige, von verschiedenen Forschern gegebene Daten über BROWNsche Bewegung zum Vergleiche mit derjenigen der Goldteilchen zusammengestellt[3].

Tabelle 5.

Art des Teilchens	Durchmesser in μ	Zurückgelegter Weg in μ	Beobachter
1. Gold (Au_{73}) . .	0,006	über 10	ZSIGMONDY
2. „ (Au_{92}) . .	0,01	3—4, auch 20 u. darüber	Derselbe
2a. „ (Au_{70}) . .	0,035	1—7	Derselbe
2b. Staubteilchen im dest. Wasser .	kleiner als 0,2	unmerklich	Derselbe
3. Kügelchen . .	0,5	2,5	REGNAULD
4. Gummigutt . .	—	1—2	ZSIGMONDY
4a. „ . .	—	1—2	CHR. WIENER
5.	1,1	1,4	RAMSAY
6.	4	0	EXNER

Die in der Tabelle aufgenommenen Weglängen beziehen sich auf verschiedene Zeiten. Die kleinen Goldteilchen legen die bezeichnete Strecke, soweit es sich beobachten läßt, in $^1/_6$—$^1/_8$ Se-

1) Eine Flüssigkeit, die durch Ausfrieren im Winter 1900 den größten Teil ihres Goldes verloren hatte.

2) Man vergleiche auch Gummigutt. Kap. XVIII; ATTERBERG (s. Anm. 1, p. 17) findet, daß Sandkörner von weniger als 2 μ lebhafte BROWNsche Bewegung zeigen, während Körner, die gröber als 3 μ sind, sich nicht mehr bewegen (in Übereinstimmung mit EXNER).

3) Die lebhafteren Bewegungen (bis zu 8 μ), welche RENARD an Jodteilchen, Harztrübungen in Wasser und Alkohol etc. beobachtet hat, dürften im Sinne von QUINCKE (Drudes Ann., Bd. VII, p. 67, 1902) zu erklären sein als Folge einer in kurzen Zwischenräumen auftretenden Ausbreitung von Flüssigkeiten an der Teilchenoberfläche.

kunde und in noch kürzerer Zeit zurück; größere Teilchen legen die kürzeren Straßen in etwas längerer Zeit zurück.

Die Geschwindigkeit der Teilchenbewegung läßt sich demnach aus der Tabelle nicht entnehmen; sie ist überhaupt sehr schwer zu beobachten, würde aber die Unterschiede in der Bewegung noch deutlicher erkennen lassen. Vielleicht wird später die Momentphotographie die Angabe genauerer Daten ermöglichen; vorläufig müssen wir uns damit zufrieden geben, ein ganz ungefähres Bild über die Bewegung zu gewinnen. Um dasselbe deutlicher zu machen, sind in der Fig. 1, Tafel II die Bewegungen eines Goldteilchens von 0,01 μ Durchmesser[1]) dargestellt und zum Vergleich auch die Wegstrecken und der Durchmesser der in der Tabelle angeführten Teilchen, alles 5000mal vergrößert. Unter 6 ist endlich (in willkürlichem Maßstabe) die typische BROWNsche Bewegung der Fetttröpfchen in der Milch nach O. LEHMANN[2]) wiedergegeben.

LEHMANN schreibt über diese Bewegung: „Hier werden wir... vergeblich abwarten, bis ein solches Tröpfchen zur Ruhe kommt, es bewegt sich immerfort, unregelmäßige Zickzacklinien beschreibend hin und her um eine selten erreichte Mittellage unstät vibrierend und nur, wenn es an der Wand des Gefäßes zufällig haften bleibt, oder wenn sich mehrere zu einem größeren Konglomerat vereinigen, nimmt die Bewegung ein Ende."

Im Gegensatz zu dieser typischen, BROWNschen Bewegung um eine Mittellage ist die Bewegung der sehr kleinen Goldteilchen meist eine fortschreitende, derart, daß ein lebhaft bewegtes Goldteilchen nach einer Reihe sehr rasch ausgeführter Zickzackbewegungen das erleuchtete Gesichtsfeld durcheilt, fast, als ob es ein lebendes Wesen wäre, und verschwindet, während man größere Teilchen meist bequem längere Zeit beobachten kann, ehe sie durch langsame Flüssigkeitsströmungen aus dem Gesichtsfeld entfernt werden.

In Übereinstimmung mit der Beobachtung EXNERS, daß größere Teilchen weniger lebhafte BROWNsche Bewegung zeigen als kleinere, konnte auch ich feststellen, daß im allgemeinen die Bewegung der Goldteilchen mit zunehmender Größe schwerfälliger

---

1) Ich greife aus der großen Mannigfaltigkeit der beobachteten Wege nur einen willkürlich heraus, auch kann die Darstellung keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben.

2) LEHMANN, Molekularphysik, Leipzig 1888, I, p. 264. S. daselbst auch die ausführliche Besprechung der Arbeiten anderer Forscher (bis 1888), der einige Daten entnommen sind.

und langsamer wird und bei ganz großen Teilchen zuweilen aufhört; letzteres aber nur als Regel mit Ausnahmen, denn ich fand zuweilen ziemlich große submikroskopische Teilchen in lebhafter Bewegung.

Auch die Art des zerteilten Körpers (oder seine Oberflächenbeschaffenheit?) scheint von Einfluß auf die Bewegung zu sein; so zeigen die ultramikroskopischen Staubteilchen des destillierten Wassers keine merkliche Bewegung.

Über die Ursachen der Bewegung. Ich möchte hier der naheliegenden Vermutung begegnen, daß die Erwärmung der beleuchteten Flüssigkeitsschicht oder die einseitige Bestrahlung der Teilchen von wesentlichem Einfluß auf die hier geschilderte Bewegung sein könnte. Die Bewegung bleibt bestehen, selbst wenn man eine Wasserkammer in den Gang der Lichtstrahlen einschaltet[1]), und sie bleibt unverändert, gleichgültig ob man eine bestimmte Stelle der Flüssigkeit längere Zeit bestrahlt oder nicht.

Mit Hilfe einer Mikrometerschraube an unserem Apparate kann man den Lichtkegel horizontal verschieben. Ich habe wiederholt durch plötzliches Verstellen der Schraube den Kegel an eine entfernte, bis dahin unbestrahlte Stelle des Gesichtsfeldes gebracht und hier die Bewegung der Goldteilchen ebenso lebhaft wie dort gefunden und von gleicher Unabhängigkeit der Bestrahlungsrichtung gegenüber.

Bei Beurteilung der Bewegungen der Goldteilchen wird man beachten müssen, daß

1. sich die Teilchen während der Beobachtung in einem vollständig geschlossenen Raum befanden, daß also keine Konzentrationsänderung durch Verdunstung etc. eintreten konnte;
2. die Bewegung unabhängig ist von der Richtung der Lichtstrahlen und unabhängig von der Dauer der Bestrahlung eines bestimmten Flüssigkeitsraumes und, so weit sich bisher beurteilen ließ, auch von der Intensität der Bestrahlung;
3. daß im allgemeinen die kleinen Goldteilchen viel lebhaftere Bewegungen ausführen als die größeren; daß man aber zuweilen größere Teilchen antrifft, die sich lebhaft bewegen;

---

1) Bei sehr hellen Teilchen, welche eine Beobachtung auch der breiten Stellen des Lichtkegels gestatten, konnte ich wahrnehmen, daß die Bewegungen dort nicht weniger lebhaft sind als in der Spitze des Lichtkegels, wo die höchste Wärme- und Lichtwirkung statthat.

4. daß einige der untersuchten Flüssigkeiten, die eine lebhafte Bewegung besaßen, mehrere Monate (selbst $1^{1}/_{2}$ Jahre) alt waren;
5. daß die Teilchen einander zu beeinflussen scheinen, und daß die Lebhaftigkeit der Bewegungen durch Verdünnung der Goldlösung meist etwas abnimmt.

Bei sehr kleinen Goldteilchen bleibt die Möglichkeit offen, daß die fortschreitende Bewegung der Moleküle in ihnen bis zu einem gewissen Grade erhalten blieb; für wahrscheinlicher halte ich jedoch die Annahme, daß die elektrisch geladenen Goldteilchen mit den Ionen der Flüssigkeit und auch untereinander in Wechselwirkung treten.

Die wirklichen Ursachen dieser Bewegungen werden erst mit Sicherheit erkannt werden auf Grund künftiger, sehr eingehender Studien. So mannigfaltig die Ursachen dieser merkwürdigen Erscheinungen sein können, so scheint doch die kinetische Theorie der Flüssigkeiten in erster Linie dazu berufen zu sein, eine Aufklärung derjenigen Bewegungen zu geben, welche ohne Unterbrechung in der Flüssigkeit sich durch Monate und Jahre dauernd erhalten.

X. Teilchengröße und Farbe.

Die Tabelle in Kapitel VIII bestätigt — in Übereinstimmung mit FARADAY — den schon früher mehrfach ausgesprochenen Satz[1]), daß zwischen Farbe und Größe der Goldteilchen bei Rubingläsern und bei Hydrosolen des Goldes kein erkennbarer Zusammenhang besteht, daß man also aus dem Verlauf der Absorptionskurve der Lichtstrahlen keinen Rückschluß auf die Teilchengröße ziehen kann[2]).

1) ZSIGMONDY, Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, No. 36; SIEDENTOPF und ZSIGMONDY, DRUDES Ann., Bd. X, p. 35 und Verhandlungen d. Deutschen physikal. Ges., Bd. V, p. 212.

2) Sowohl STOEKL und VANINO wie auch neuerdings EHRENHAFT (Berichte d. Kais. Akad. d. Wiss., Wien 1903, Bd. CXII, p. 181) haben aus der Lichtabsorption der Goldsole auf die Größe der in ihnen enthaltenen Teilchen geschlossen; der Widerspruch mit der durch zahlreiche Experimente gestützten Erfahrung spricht aber dagegen, daß die von jenen Forschern gemachten Voraussetzungen den Tatsachen entsprechen. Man vergleiche auch die theoretische Behandlung der Frage der optischen Resonanz fein zerteilter Metalle von F. POCKELS. Physikal. Zeitschr. 1904, Bd. V, No. 6, p. 152—156.

Wir haben in (AuP_{16}) eine hochrote Flüssigkeit, die Gold in nahezu homogener Zerteilung, in Au_{208a} eine ebenso gefärbte Flüssigkeit (beide mit Absorptionsbändern im Grün, die hellgrüne Teilchen von durchschnittlich 32 $\mu\mu$, auch größere und kleinere enthält, und in Au_{73}, $_{92}$, $_{101}$ etc. verschiedene, hochrote Flüssigkeiten mit grünen Teilchen, von 6—20 $\mu\mu$.

Noch größere, grüne Teilchen sind zweifellos in der Goldsuspension a enthalten, denn die hellleuchtenden, grünen Partikel sanken wie die gelben und roten zu Boden.

Man ersieht aus dem Angeführten, was schon früher bei den Rubingläsern erläutert worden ist[1]), daß grüne Goldteilchen in den verschiedensten Größen vorkommen können. Jede der roten Flüssigkeiten, gleichgültig, welcher Größe ihre grünen Teilchen angehören, zeigt beim Zusatz von Elektrolyten einen Farbenumschlag in Blau oder Violett und enthält dann keine (oder nur wenige) grüne, anstatt deren aber gelbe oder rote Teilchen, die alle größer sind als die vorher vorhandenen grünen, und zwar erhält man aus den feinsten Zerteilungen z. B. von AuP_{16} zunächst außerordentlich kleine, an der Grenze der Sichtbarkeit stehende gelbe, aus den roten Hydrosolen mit größeren, grünen Teilchen recht große, gelbe oder rote, hellleuchtende Teilchen. Man hat es demnach in der Hand, auch gelbe oder rote Goldteilchen in den verschiedensten Größen herzustellen.

Aus dem Angeführten geht unzweideutig hervor, das es Goldteilchen sehr verschiedener Größe (Masse) giebt, welche hauptsächlich grünes Licht abbeugen und, in einer Flüssigkeit verteilt, dieser eine Lichtabsorption erteilen können, deren Maximum im Grün liegt; daß es andrerseits Goldteilchen verschiedener Größe giebt, welche hauptsächlich gelbes oder rotes Licht abbeugen und auch der Flüssigkeit eine entsprechende Lichtabsorption erteilen. Auf Grund dieser auch durch die Untersuchung der Goldrubingläser gestützten Tatsache können wir jeden Versuch, die Teilchengröße bei Metallhydrosolen aus dem Gang der Lichtabsorption zu berechnen, als verfrüht bezeichnen. Man muß hier wohl einer Reihe unbekannter Faktoren (Form und Gestalt der Teilchen; Substanz des zerteilten Metalles, u. a. m.) eine wesentliche Bedeutung zusprechen.

Daß die Substanz des zerteilten Metalles nicht ohne Einfluß auf die Farbe des abgebeugten Lichtes ist, geht daraus deutlich

1) SIEDENTOPF und ZSIGMONDY, p. 30.

hervor, daß man bei Gold immer rote, grüne und gelbe Teilchen, bei Palladium und Platin meist weiße oder grauweiße (mit geringer Nüancierung); bei Silber aber die verschiedenartigst gefärbten Teilchen in brillantem Farbenspiel antrifft, wie wir weiter unten sehen werden (Kap. XVIII).

XI. Der Farbenumschlag des kolloidalen Goldes.

Setzt man einer roten, kolloidalen Goldlösung Elektrolyte zu, so tritt eine Farbenänderung von rot in blau ein. Dieser Farbenumschlag entspricht einer irreversiblen Zustandsänderung des kolloidalen Goldes; er läßt sich, wenn das Gold rein ist, unter keinen Umständen wieder rückgängig machen. Es gelingt aber bei Gegenwart von Schutzkolloiden, den Farbenumschlag des Goldes auch reversibel zu leiten. Schon FARADAY machte die Beobachtung, daß Gallerte („jelly") mit Goldchlorid etc. eingetrocknet nach dem Trocknen rot oder blau wird, und daß die blaue Gallerte beim Anfeuchten wieder rot wird. Präparate, die ein ähnliches, auffallendes Farbenspiel beim Anfeuchten oder Trocknen aufwiesen, erhielt ich vor mehreren Jahren durch Eintrocknen von hochroter, kolloidaler Goldlösung mit sehr wenig Gelatine. Die zurückbleibenden Goldgelatinehäutchen wurden beim Anfeuchten rot, beim Eintrocknen wieder blau. Diese Farbenwandlung kann beliebig oft wiederholt werden, sie erinnert an den Farbenumschlag des blauen Kobaltchlorürs beim Behandeln mit Wasser. Eine ähnliche Farbenwandlung beim Anfeuchten zeigen aber auch, wie KIRCHNER[1]) gezeigt hat, nach LIPPMANNs Verfahren hergestellte und entwickelte Bromsilbergelatineplatten, bei welchen kolloidales Silber den färbenden Bestandteil bildet.

In Gemeinschaft mit F. KIRCHNER wurden nun die Goldgelatinepräparate einer eingehenden Untersuchung unterzogen[2]). Die zu ihrer Herstellung verwandte Goldlösung war die Flüssigkeit Au_{97} (vergl. Tabelle 4 Kap. VIII), sie enthielt 0,005 Proz. metallisches Gold. Die durchschnittliche Masse eines Einzelteilchens

---

1) F. KIRCHNER, Ber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig 1902. Ferner Inaug.-Diss., Leipzig 1903.

2) KIRCHNER und ZSIGMONDY, DRUDES Ann. 1904, Bd. XV, p. 573—595.

war $7 \cdot 10^{-14}$ mg entsprechend 15 $\mu\mu$ Durchmesser. Die Teilchenzahl betrug annähernd 0,7 Milliarden Goldteilchen im Kubikmillimeter. Je 50 CC dieser Goldlösung wurden mit wechselnden Mengen Gelatine (auf ein Teil Au 0,5 bis 10 Teile Gelatine) versetzt und die Mischungen nach dem Einengen und Dialysieren auf Glas etc. ausgegossen. Nach dem Eintrocknen hinterblieb ein blaues oder dunkelviolettes Häutchen, das beim Anfeuchten den erwähnten Farbenumschlag zeigte und im durchfallenden Licht mit Mikroskop-Objektiven höchster Apertur untersucht sich auflösen ließ in ein Gemenge intensiv gefärbter, äußerst kleiner Körner, die in einer anscheinend farblosen Grundmasse lagen. Jedes einzelne dieser Körner enthält mehrere hundert (größere Körner enthalten selbst mehrere tausend) submikroskopische Teilchen. In ihnen sind die α-Teilchen (Kap. I) nicht untrennbar vereinigt; sie bestehen aus einem sehr goldreichen Gemenge von Gold und Gelatine (wahrscheinlich zu gleichen Raumteilen) in farblose Gelatine gebettet. Durch Aufkochen in Wasser konnte die ursprüngliche Zerteilung des Goldes wiederhergestellt werden. Beim Eintrocknen sind also zahlreiche Goldteilchen zu je einem Klümpchen zusammengetreten, ganz ähnlich wie die Teilchen des reinen Hydrosols bei Zusatz von Kochsalz. In beiden Fällen tritt Farbenumschlag von rot in blau ein, in beiden Fällen ist auch die Ursache des Farbenumschlags dieselbe: Annäherung der ursprünglichen α-Goldteilchen (vergl. Kap. I), die wir als Resonatoren auffaßten [1]), und Beeinflussung ihrer Schwingungsdauer durch die Annäherung. Die wesentliche Ursache für das Zustandekommen der „Flocken" im Wasser und der Klümpchen in der Gelatine scheint uns in den Anziehungskräften (Kohäsionskräften) zwischen den untereinander gleichartigen Goldteilchen zu liegen, die eine Vereinigung derselben anstreben. Den großen Einfluß der Kohäsionskräfte auf die optischen Konstanten hat schon WERNICKE [2]) hervorgehoben. — M. PLANCK [3]) stellte eine Dispersionstheorie für isotrope Dielektrika auf, unter der Annahme, daß im Äther ruhende Resonatoren verteilt sind, und kommt zu dem Resultat, daß eine Zusammendrängung der Resonatoren eine Erhöhung des Absorptionsmaximums, sowie eine

1) Schon früher wurden Metallteilchen als Resonatoren aufgefaßt von WOOD, KIRCHNER, KOSSONOGOW, EHRENHAFT. (Literaturangaben in den zitierten Abhandlungen.)

2) W. WERNICKE, WIED. Ann. 1894, Bd. LII, p. 515.

3) PLANCK, DRUDES Ann. 1900, Bd. I, p. 92. Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1. Mai 1902.

Verbreiterung desselben, und zwar schneller nach Rot als nach Blau, zur Folge hat. Gerade diese Änderung des Absorptionsmaximums trat aber sowohl bei KIRCHNERs Siberpräparaten wie bei unseren Goldgelatinepräparaten deutlich zu Tage. Die Anwendung der PLANCKschen Theorie auf letztere führte auch zu einer ziemlich weitgehenden Übereinstimmung zwischen den berechneten und den durch den Versuch gefundenen Absorptionskurven, als Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme, daß in der Änderung der Teilchenabstände die Ursache für den Farbenumschlag zu suchen ist. Bezüglich der Abweichungen zwischen Theorie und Versuch, sowie bezüglich aller Einzelheiten muß auf die zitierte Abhandlung verwiesen werden.

Daß diese Erfahrungen auch für die Theorie zahlreicher Körperfarben u. A. für die des Ultramarins Bedeutung gewinnen können, sei hier nur nebenbei bemerkt.

XII. Fällung und Schutz des kolloidalen Goldes.

Die Koagulation des kolloidalen Goldes durch Elektrolytzusätze ist nicht leicht ultramikroskopisch zu verfolgen, Meist tritt sie so schnell ein, daß man das Resultat des Zusammentretens der kleinen Teilchen, nicht aber diesen Vorgang selbst beobachten kann. Zuweilen gelingt es jedoch, ihn zu beobachten.

Ich beschreibe zunächst den Versuch No. 2 der Tabelle 4, p. 104. Der Lichtkegel wird sichtbar; man bemerkt wogende, gelbe Nebelballen; der Nebel verdichtet sich weiter, man sieht winzige Einzelteichen in lebhafter, BROWNscher Bewegung. Die Teilchen treten zusammen und drehen sich um den gemeinsamen Schwerpunkt. Nach dem Zusammenfließen tritt wieder „Molekularbewegung" auf, aber eine langsamere als vorher.

Der Vorgang verläuft aber nicht immer, wie eben beschrieben; auch hier macht sich eine große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen wahrnehmbar. Läßt man die Elektrolytlösung in die Goldlösung unter dem Mikroskope einlaufen, so treten so heftige Wirbelbewegungen auf, daß der Vorgang des Koagulierens sich jeder Beobachtung entzieht; sobald sich aber die Flüssigkeit beruhigt hat, ist die Vereinigung der Teilchen schon vollzogen.

Verdünnt man eine Goldlösung mit sichtbaren Teilchen sehr stark, so wird der Vorgang der Vereinigung verzögert, und häufig sieht man dann größere, goldglänzende neben kleineren, grünen Teilchen, die einander anziehen, meist wieder auseinander gehen, ohne sich zu vereinigen.

Durch Hinzufügen der Gelatine zur koagulierenden Flüssigkeit kann man den Vorgang der Vereinigung der Teilchen in jedem gewünschten Moment unterbrechen. In No. 18 und 19 der Tabelle sind zwei Versuche dieser Art angeführt. Bei Versuch 18 sind die Goldteilchen von Au_{90} zu kleineren Flöckchen zusammengetreten wie bei Versuch 19.

Kolloidales Gold und Fuchsin. Wie ich vor mehreren Jahren gefunden habe, fällen sich kolloidales Gold und Fuchsin (statt Fuchsin auch Methylviolett, Bismarckbraun, Methylenblau) gegenseitig aus zuweilen nahezu quantitativ und fast bis zur Entfärbung der Flüssigkeit (vergl. Kap. III). Durch Alkohol, nicht aber durch Wasser, kann dem Niederschlage der größte Teil des Farbstoffes entzogen werden. Eine Mischung von Fuchsin und Gold wurde zunächst, bevor die Fällung eintrat, schmutzig violettrot; sie enthielt dann lauter größere, goldgelbe Teilchen, bei denen zuweilen der Vorgang der Vereinigung beobachtet werden konnte.

Schutzwirkung. Die Schutzwirkung gegen Elektrolytzusätze, welche zahlreiche Kolloide auf die kolloidale Goldlösung ausüben, habe ich in vielen Fällen (auch in Gemeinschaft mit Fr. N. Schulz)[1] quantitativ festgestellt (vergl. auch Kap. III, p. 66). Man kann diese schützende Wirkung erklären durch die Annahme der Vereinigung eines Goldteilchens mit mehreren oder vielen Teilchen des schützenden Kolloids, oder umgekehrt durch die Annahme der Vereinigung eines Teilchens des schützenden Kolloids mit mehreren Goldteilchen, wie ich schon früher ausführte[2].

Man kann die Schutzwirkung auch dadurch erklären, daß man eine Umhüllung des „suspendierten“ Teilchens durch eine ölartige Hülle des anderen Kolloids annimmt nach der von Quincke[3]) gegebenen Vorstellung[4]). Diese zuletzt erwähnte Anschauung, die

---

1) Schulz u. Zsigmondy, Beiträge z. chem. Phys. u. Path., Bd. III, p. 137 (1902); Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. XL, p. 697 (1901).

2) Verh. d. Naturforscher-Vers., Hamburg, 1901, p. 168—172.

3) Quincke in Drudes Ann. 1902, Bd. VII, p. 95.

4) Oder durch Umhüllung mit einer leicht beweglichen Flüssigkeit, ähnlich wie Konowalow sich die Trübungen im kritischen Gebiete vorstellt.

namentlich durch die Analogie mit bekannten Wirkungen der Oberflächenenergie gestützt wird, kann namentlich zur Erklärung der Wirkung, welche Schutzkolloide auf größere, suspendierte Teilchen ausüben, mit Vorteil herangezogen werden [1]).

Ich möchte aber nicht unterlassen, auf einige Bedenken hinzuweisen, welche ihr entgegenstehen, sobald die zu schützenden Teilchen sehr klein werden wie bei den kolloidalen Goldlösungen feinster Art.

Schon, wenn wir die von der kinetischen Theorie gegebenen Dimensionen der Moleküle in Betracht ziehen, wird die Annahme einer homogenen Umhüllung der kleinsten Goldteilchen durch die relativ großen Gelatine- oder Eiweißmoleküle (falls die in diesen Hydrosolen enthaltenen Amikronen wirklich Moleküle sind), hinfällig [2]).

Es kommt noch ein Anderes hinzu: sowohl einige Gelatine- wie die Glykogen- und manche Eiweißlösungen wurden durchsetzt gefunden von ultramikroskopischen Teilchen (vergl. Kap. XVIII und XIX), mit deren Vorhandensein wir rechnen müssen, selbst wenn sie vielleicht nicht die kleinsten in der Lösung vorhandenen sind und auch nicht die Gesamtmenge des gelösten Kolloids enthalten. Teilchen dieser Art können ebenso gut wie die kleinsten des Schutzkolloids mit dem kolloidalen Golde zusammentreten; ja selbst viel größere Hydrogelteilchen vermögen das Gold zu binden, wie wir bei Besprechung der Reaktion zwischen Gold und dem Gel der Tonerde sehen werden.

Es muß daher im Sinne der zuerst gegebenen Vorstellung die Möglichkeit offen gehalten werden, daß mehrere Goldteilchen mit einem Teilchen des Schutzkolloids zusammentreten können, sowie daß ein Goldteilchen mit mehreren oder vielen Teilchen des Schutzkolloids zusammentreten kann.

Leider entzieht sich die Reaktion zwischen Gold und Schutzkolloid meist der direkten Prüfung im Ultraapparat, wenigstens so weit es sich um die kleinsten Goldteilchen handelt, deren Verhalten gerade am interessantesten wäre, da diese ebenso unsichtbar sind wie die Amikronen der Schutzkolloide. Immerhin kann man in einigen Fällen die Reaktionen zwischen 2 Kolloiden bis zu einen

1) NEISSER u. FRIEDEMANN, München, Med. Wochenschr., 1903, No. 11.

2) Man vergleiche die von LOBRY DE BRUYN berechnete Lineardimension der Stärkemoleküle (5 $\mu\mu$) und die weiter unten (Kap. XIV, Taf. IV) gegebene graphische Darstellung der Größenverhältnisse von ultramikroskopischen Teilchen.

gewissen Grad ultramikroskopisch verfolgen. Zwei dieser Fälle seien hier angeführt; eine ausführliche Besprechung der hierhergehörigen Reaktionen und der Literatur über diesen Gegenstand behalte ich mir für später vor.

Kolloidales Gold und Gelatine. Eine Mischung von Au_{90} (0,0005 Proz. Au) und Gelatine (0,01 Proz.) wurde in den Ultraapparat gebracht. Die Beweglichkeit der Goldteilchen hatte sich etwas vermindert, sonst blieb alles scheinbar unverändert (gegen die reine Goldlösung gleicher Konzentration); die viel lichtschwächeren Gelatineteilchen ließen sich bei Gegenwart des Goldes nicht wahrnehmen. In der Flüssigkeit Au_{90} traten die Teilchen vorübergehend zu Gruppen zusammen und flohen dann voneinander; der etwas reichliche Gelatinezusatz (er war mehr als 100 mal so groß, als zur Erzielung des Goldschutzes erforderlich) schien der Gruppenbildung entgegenzuwirken, ohne aber die freie Beweglichkeit der Goldteilchen zu vernichten. Auch nachträglicher Zusatz von $NaNO_3$ änderte wenig am mikroskopischen Bilde. Bei noch größerem Gelatinezusatz trat weitere Verminderung der Beweglichkeit ein, aber keineswegs eine Vernichtung derselben.

Setzt man aber dem kolloidalen Golde nur soviel Gelatine zu, als zur Erzielung des Goldschutzes erforderlich ist, so bemerkt man im Ultraapparat überhaupt keine Veränderung der Beweglichkeit der Goldteilchen. Diese Mitteilung ist deshalb von Wichtigkeit, weil LOBRY DE BRUYN[1]) das Versagen vieler Fällungsreaktionen in kolloidalem Milieu der verminderten Beweglichkeit zuschreibt, (was für die von ihm verwendeten Gallerten teilweise zutrifft, vergl. Kap. III, p. 65) und neuerdings MÜLLER[2]) der Vermutung Raum gegeben hat, daß der Goldschutz auf der durch die Kolloidzusätze bedingten Erhöhung der Viskosität beruhe, welche das Absetzen der „suspendierten“ Teilchen verhindere. Daß diese letztere Ansicht nicht richtig sein kann, geht schon daraus hervor, daß der Schleim der Quittenkerne trotz seiner Zähigkeit keinen nennenswerten Goldschutz ausübt, während die Spuren von Leim (0,0001 Proz.), welche zum Goldschutz erforderlich sind, die Teilchenbeweglichkeit, wie wir gesehen haben, nicht beeinträchtigen und auch das Absetzen suspendierter Goldteilchen, wenn sie groß genug sind, um in Wasser zu Boden zu sinken, nicht zu verhindern vermögen.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. Bd. XXXV, p. 3079 (1902).
2) ib. Bd. XXXVII, p. 11 (1904).

Es ergibt sich aus dem Angeführten, daß unter vorliegenden Verhältnissen die Goldteilchen isoliert bleiben; die Zahl ihrer Beugungsscheibchen ist durch den Gelatinezusatz nicht vermindert, ihre Helligkeit nicht erhöht worden. Die Vereinigung zwischen Gold und Gelatine, die wir aus anderen Gründen annehmen müssen, erfolgte demnach auf die Weise, daß jedes Goldteilchen sich mit einem oder mehreren Gelatineteilchen (die in großer Überzahl vorhanden waren) verband, wodurch das Gold gegen das Ausfällen durch Elektrolyte geschützt wurde.

Kolloidales Gold und Hydrogel der Tonerde. Wie ich schon früher gezeigt habe[1]), nimmt frisch gefällte Tonerde aus einer kolloidalen Goldlösung das Gold auf und bildet damit einen rot gefärbten Lack, ganz ähnlich wie beim Schütteln von Karminlösung mit Tonerdegel Karminlack entsteht. Um den Vorgang der Vereinigung zu beobachten, wurden aufgeschlemmtes Gel von Tonerde und kolloidales Gold gleichzeitig in den Ultraapparat gebracht; leicht ist der Vorgang nicht zu verfolgen, weil er meist schon vollzogen ist, bevor die Flüssigkeit in die Beobachtungsküvette gelangt; auch stört der blendende Glanz der größeren, goldbeladenen Gelteilchen von körnigem Aussehen. Zuweilen sieht man aber ein heller leuchtendes Goldteilchen an den Klumpen sich anlegen. Öfter vereinigen sich einzelne Goldsubmikronen mit kleinen Gelteilchen, die schon Gold aufgenommen hatten, zu schwebenden oder auch bewegten Komplexen.

Hier also geschieht die Vereinigung in der Weise, daß mehrere Goldteilchen von einem Gelteilchen aufgenommen werden. Das mit der Tonerde vereinigte Gold ist gegen Salzzusatz ebenso geschützt wie das mit der Gelatine vereinigte.

XIII. Filtrierversuche.

Um einige Anhaltspunkte über die für die Bakteriologie wichtige Frage nach der Größe der Filterporen von Tonfiltern und Filterkerzen zu erhalten, habe ich eine Anzahl Versuche, kolloidale Gold-

1) Verh. d. Ges. D. Naturf. Hamburg 1901, p 198—172.

lösungen von bekannter Teilchengröße durch dieselben zu filtrieren, angestellt.

Zu diesem Zwecke wurden 3 verschiedene Typen von Filtern gewählt:

1. Filtrierkerze in Bougieform nach Dr. MAASSEN,
2. Tonfilter in Flaschenform — Ballonfilter — nach PUKALL,
3. Chamberland-Filtrierkerze.

Von diesen haben die ersteren größere Poren, die Chamberlandkerze sehr feine, wie man schon aus der Geschwindigkeit entnehmen kann, mit der Wasser hindurchfiltriert.

Ohne auf die Details einzugehen, seien hier nur die wesentlichsten Gesichtspunkte mitgeteilt, nach denen derartige Versuche zu beurteilen sind.

Alle 3 Arten Filter enthalten Poren, die groß genug sind, Goldteilchen von etwa 30 $\mu\mu$ und darüber hindurchzulassen; die Poren einer Zelle sind aber sehr verschieden groß, es gibt z. B. bei der Chamberlandkerze größere Poren, die die Goldteilchen hindurchlassen, und andere wieder, welche die Mehrzahl der Goldteilchen zurückhalten. — Die Größe der Poren ist jedoch nicht das allein Maßgebende bei Filtrierversuchen. Es kommt namentlich bei weniger feinen Filtern in erster Linie darauf an, ob die zu filtrierenden Teilchen an der Oberfläche der Zelle durch Adhäsion oder „Adsorption" festgehalten werden (A), oder nicht (B).

A) in ersterem Falle sammelt sich der zu filtrierende Körper an der äußeren Oberfläche (und in den weiteren Poren bis zu einer gewissen Tiefe) an und verhindert die übrigen Teilchen am Durchdringen der Zelle und zwar 1. dadurch, daß die Poren verengert werden; 2. dadurch, daß die an der Oberfläche der Zelle festgehaltenen Teilchen abstoßend auf die dem Flüssigkeitsstrome folgenden, freibeweglichen Teilchen wirken[1]).

B) Wenn Adhäsion oder Adsorption nicht stattfinden, so gehen alle kolloidal gelösten Teilchen ungehindert durch die Zelle, falls deren Poren groß genug sind.

Dieser letzte Fall tritt z. B. ein, wenn eiweißhaltige Goldhydrosole mit Teilchen von 20—30 $\mu\mu$ oder darüber durch PUKALL-Zellen oder MAASSEN-Filter filtriert werden. Alle Goldteilchen gehen dann ganz glatt durch die Zelle ohne nachweißbare Konzentrations-

1) Diese Wirkung dürfte auf die bekannte, negative, elektrische Ladung der Teilchen zurückzuführen sein, welche anscheinend auch den adhärierenden Goldteilchen zukommt.

änderung. Die Versuche wurden mit kolloidalem Gold, welches Hühnereiweiß enthielt, durchgeführt. Der erste in dieser Art wurde von Professor FR. N. SCHULZ im physiologischen Institute zu Jena angestellt, und ich habe mehrere Versuche derselben Art mit gleichem Erfolge wiederholt.

Läßt man das Eiweiß oder ein anderes geeignetes Schutzkolloid hinweg und arbeitet mit reinem Goldhydrosol, so tritt der Fall A) ein, und sehr viele Goldteilchen werden auf der äußeren Oberfläche der Zelle (auch auf großporigen Zellen) festgehalten und verhindern zunächst teilweise, bei großer Anhäufung aber ganz, den Durchtritt der übrigen Goldteilchen. Dies hat zuerst BREDIG bei PUKALL-Filtern beobachtet. Ich erhielt zunächst nur wenig verdünnte, schließlich aber ganz farblose Filtrate, während die äußere Flüssigkeit zunächst unverändert blieb, sich aber, wenn die Oberfläche der Zelle genügend Gold angehäuft hatte, umsomehr an kolloidalem Gold anreicherte, je länger der Versuch dauerte[1]).

Die Versuche wurden mit allen 3 Filterarten mit gleichem Erfolge durchgeführt, nur gab die sehr feinporige Chamberlandkerze gleich von vorn herein stark verdünnte Filtrate.

Im Ultaapparate zeigten die Filtrate die gleiche Beschaffenheit wie die ursprüngliche Flüssigkeit, nur waren entsprechend der Verdünnung, weniger Teilchen im Filtrat enthalten; die konzentrierteren Außenflüssigkeiten enthielten aber neben den ursprünglichen Goldteilchen auch zahlreiche größere.

Für die Bakteriologie dürfte die Tatsache von Interesse sein, daß geschützte Goldteilchen von 30 $\mu\mu$ und darüber durch MAASSEN- und PUKALL-Filter glatt hindurchgehen. Aber auch die Chamberlandkerze enthält neben sehr engen Poren, die in der Mehrzahl vorhanden sind, noch solche, die Teilchen von der angegebenen Größe hindurchlassen.

Um einem Mißverständnisse hier vorzubeugen, sei noch erwähnt, daß diese Versuche nicht ein direktes Maß für die Porengröße abgeben können, da die Größe der Goldteilchen unter der Annahme der Würfelgestalt berechnet wurde, und wir über die Gestalt der Teilchen selbst nichts wissen; aber man kann immerhin eine mit Schutzkolloid versetzte Goldlösung als ein relatives Maß für die Größe der Poren verschiedener Zellen verwenden.

1) Der von mir beobachtete Vorgang beim Filtrieren durch PUKALL-Zellen weicht etwas ab von dem von BREDIG beschriebenen. BREDIG erhielt beim Filtrieren seines Hydrosols zuerst ein farbloses, dann ein gefärbtes, schließlich wieder ein farbloses Filtrat.

Vielleicht gibt vorliegende Ausführung die Veranlassung zur Herstellung besserer Filter mit gleichmäßigeren Poren, weil es nicht ausgeschlossen erscheint, die größeren Poren durch Hindurchsaugen gröberer Gold-, Platin- oder Silberzerteilungen mit einer für Flüssigkeiten durchlässigen, gleichmäßig feinporigen Schicht auszukleiden.

XIV. Größe der Goldteilchen verglichen mit der Größe anderer Körper.

Aus den vorhergehenden Abschnitten ergibt sich, daß die Teilchen der kolloidalen Goldlösungen um vieles kleiner sind als diejenigen von Körpern, die der direkten Beobachtung bisher zugänglich waren, ferner daß die Größe der amikroskopischen Goldteilchen den hypothetischen, molekularen Dimensionen recht nahe steht. Um dies deutlich vor Augen zu führen, habe ich in Tafel III die ungefähren Größen einiger mikroskopisch kleiner Körper[1]) neben die der Goldteilchen in kolloidalen Lösungen gestellt — alles in 10000facher Linearvergrößerung; in Tafel IV die letzteren verglichen mit den hypothetischen Dimensionen der Moleküle (in millionfacher Vergrößerung). In Tafel IV wurden an Stelle der Goldteilchen selbst, deren Form nicht bekannt ist, in millionfacher Vergrößerung die Seitenflächen von Vergleichungswürfeln dargestellt, welche mit metallischem Gold vom spez. Gew. 20 erfüllt dieselbe Masse enthalten, die den Goldteilchen der Flüssigkeiten Au_{73a}, Au_{92} etc. nach Tabelle 4 (Kap. VIII) zukommt. Trotz der 10000fachen Vergrößerung der Tafel II erscheinen die Goldteilchen f, g, h der kolloidalen Lösungen als winzig kleine Pünktchen, während die Körperchen einer Blut-, oder Stärke-, oder Bakteriensuspension bei gleicher Vergrößerung schon ganz respektable Dimensionen annehmen[2]).

Leider kann ich noch keine Angaben über die Größe der Teilchen in Eiweiß- und Leimlösungen und in den Lösungen der kolloidalen Oxyde und Sulfide geben, denn wenn in vielen derselben

---

1) Die Figuren der Tafel sollen nur die Größenverhältnisse veranschaulichen und keineswegs ein getreues Abbild der betreffenden Körperchen geben.

2) Die Stärkekörner der Reisstärke gehören zu den kleinsten. — Kartoffelstärke enthält Körner bis zu 100 μ Durchmesser; sie würden also im Maßstab der Tafel III als Gebilde von 1 m Durchmesser erscheinen.

auch Einzelteilchen sichtbar gemacht werden konnten, so fehlen bisher zuverlässige Angaben über deren Größe. Da jetzt aber von verschiedenen Seiten mit dem Ultraapparate gearbeitet wird, so ist zu hoffen, daß in dieser Richtung bald die erwünschte Ergänzung geschaffen wird.

Von großem Interesse sind die schon vorliegenden Beobachtungen von RAEHLMANN[1]), daß die Einzelteilchen in Glykogenlösungen sichtbar gemacht werden können, und daß man ihr Verschwinden durch Diastasezusatz im Ultraapparate verfolgen kann (vergl. auch Kap. XIX); ferner die analoge Beobachtung von RÖMER[2]), die Lösungen der genuinen Proteine betreffend. Daß die in Glykogen- und Proteinlösungen sichtbar gemachten Teilchen zu den wesentlichen Bestandteilen der betreffenden Lösungen gehören, scheint aus ihrem Verhalten gegen die spezifischen Fermente ziemlich unzweideutig hervorzugehen; daß es sich um relativ große Teilchen handelt, ergiebt sich aus ihrer Sichtbarkeit bei Bogenlicht.

Nach diesen vielversprechenden Anfängen darf dem weiteren Ausbau dieses neugeschaffenen Arbeitsgebietes mit Interesse entgegengesehen werden. Jedenfalls wäre es eine dankbare und wichtige Aufgabe derjenigen Forscher, welche neue Entdeckungen auf diesem Gebiete machen, auch die Masse der Teilchen, die sie wahrnehmen, annähernd festzustellen.

In vielen kolloidalen Lösungen konnten die Teilchen nicht sichtbar gemacht werden; dahin gehören die kolloidalen Lösungen mancher Metalloxyde. Man könnte daraus schließen, daß die Teilchen der genannten Lösungen kleiner seien als die in den kolloidalen Goldlösungen mit sichtbaren Teilchen. Ein solcher Schluß wäre aber sehr voreilig. Denn die Grenze der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen ist bisher nur für Gold annähernd experimentell festgestellt; sie wird verschieden sein von Substanz zu Substanz und bei den meisten Körpern beträchtlich höher liegen als bei diesem.

Je näher Brechungsexponent und Dispersion des zerteilten Körpers denjenigen des Mediums liegen, umso weniger Licht werden seine Teilchen abbeugen, und umso größer werden die Teilchen sein müssen, um ultramikroskopisch wahrgenommen werden zu können. — Schon das Aussehen der Zerteilungen läßt die erwähnten

1) Münchner medizin Wochenschr. 1903, Nr. 48.
2) Berlin. klin. Wochenschr. 1904, Nr. 9.

Unterschiede zwischen Edelmetallen und Oxyden etc. deutlich erkennen.

Während viele Flüssigkeiten trotz der relativen Größe der in ihnen enthaltenen Teilchen nahezu klar erscheinen[1]), zeigen Goldsuspensionen mit Teilchen von 70—100 $\mu\mu$ eine intensive Trübung. Gold und Silber in Wasser zerteilt beugen das Licht mit größerer Intensität ab als die meisten anderen Körper von gleicher Teilchengröße. Die Zerteilungen der beiden Edelmetalle sind darum besonders geeignet als Versuchsobjekte für die Ultramikroskopie, indem sie gestatten, die Einzelteilchen noch bis zu außerordentlich kleinen Dimensionen hinab wahrnehmbar zu machen; aber auch bei ihnen verliert sich allmählich das Vermögen, Licht abzubeugen, je kleiner sie werden, ja, dasselbe verschwindet nahezu, wenn sie den Dimensionen, welche die kinetische Theorie den Molekülen der Kristalloide zuschreibt, nahekommen, oder wenn sie diese Dimensionen erreichen.

XV. Obere und untere Grenze der Teilchengröße.

Obere Grenze. Einiges Interesse dürfte die Frage nach der oberen Grenze der Teilchengröße in kolloidalen Lösungen bieten. Ich glaube nicht, daß diese Grenze konstant ist; sie wird abhängen von dem spezifischen Gewicht des zerteilten Körpers, von der inneren Reibung der Flüssigkeit, bei vielen Hydrosolen auch von der elektrischen Ladung der Teilchen, insbesondere von der Art der Raumerfüllung derselben mit der Masse des zerteilten Körpers; ein vollerfülltes wird meist schneller zu Boden sinken als ein gequollenes. — Bredig giebt als obere Grenze der Teilchengröße in den von ihm hergestellten Metallsolen die Lineardimension von 0,14 μ, also 140 $\mu\mu$ an[2]).

Aus der Tabelle 4, Kap. VIII ergiebt sich aber, daß Goldteilchen, die größer als 75 $\mu\mu$ sind, bereits absetzen; ich habe auch bisher keine beständigen Goldsole beobachtet, deren mittlere Teilchengröße mehr als etwa 60 $\mu\mu$ betrug. Andrerseits konnte ich

1) Z. B. geeignete Suspensionen von Tonerde- und Eisenoxydhydrogel, ferner von Hydrogelen von Berlinerblau, Kongorot etc.

2) Bredig. Anorganische Fermente p. 21.

in seltenen Fällen beobachten, daß sogar hochrote Goldsole mit Teilchen von etwa 30 $\mu\mu$ bei vollkommen ruhigem Stehen in einem Raume von 4—10° C eine Entfärbung der oberen Flüssigkeitsschichten zeigten.

Die obere Grenze für beständige Goldhydrosole läßt sich also nicht mit Sicherheit feststellen; sie liegt aber jedenfalls etwas tiefer als BREDIG angegeben hat. Die erwähnte, zufällige Beobachtung der beginnenden Entmischung eines roten Goldsols war für mich von größter Wichtigkeit, weil sie mir zum ersten Mal den einwandfreien Beweis gab, daß die ultramikroskopischen, grünen Goldteilchen identisch sind mit denjenigen, welche der Flüssigkeit die rote Farbe erteilen. Denn die farblose Flüssigkeit war nahezu frei von ultramikroskopischen Teilchen, während die gefärbte Schicht sie in großer Menge enthielt.

Die untere Grenze der Teilchengröße in kolloidalen Goldlösungen läßt sich experimentell nicht mit Sicherheit feststellen. Aus der Tabelle 4 (p. 104), Reihe 1—8, läßt sich entnehmen, daß zwischen Au_{73a} mit den kleinsten, sichtbaren Teilchen und der im frisch bereiteten Zustande nahezu homogenen Goldlösung AuP_{16} noch eine Reihe von Übergängen vorhanden sind, die dafür sprechen, daß ihre Teilchen viel kleiner sind als etwa 6 $\mu\mu$. Die Größe der Goldteilchen in AuP_{16} liegt demnach den Dimensionen der Kristalloidmoleküle jedenfalls schon sehr nahe.

Noch eine weitere Frage dürfte der Diskussion wert sein: Sind wir bei Goldlösungen von der Beschaffenheit der Flüssigkeit AuP_{16} schon an der Grenze der Zerteilung des Metalles angelangt, oder giebt es noch eine vollkommenere Lösung desselben? Eine solche enthält das farblose, optisch leere Goldrubinglas[1]).

---

1) Dieser Ausdruck bedarf einer Erklärung. Schon SPRING hat auf das Vorhandensein von Gasblasen im farblosen Rubinglase aufmerksam gemacht, welche die Homogenität des Glases stören. Außerdem fanden sich ultramikroskopisch öfters größere gelbe Goldteilchen im Glase, die sich während des Schmelzens ausgeschieden hatten, wenn das Glas übersättigt war. In manchen Rubinsorten sind auch im farblosen Glase kleine Submikronen zu sehen. Zwischen diesen oft in weiten Absätzen befindlichen akzessorischen Bestandteilen lassen manche Sorten farblosen Rubinglases keine weitere Inhomogenität erkennen. Der Zwischenraum zwischen ihnen erscheint leer und man kann, sofern man von diesen zufälligen Bestandteilen absieht, von optisch leerem Rubinglase sprechen. Andere Sorten farblosen Rubinglases lassen zwischen den zufälligen Bestandteilen einen weißlichen, äußerst schwachen polarisierten Lichtkegel erkennen, der allerdings oft nur bei intensivster Sonnenbeleuchtung (im Juni bei hohem Stand der Sonne) sichtbar wird. Es handelt sich hier um Amikronen, welche noch erheblich

Schon durch die Untersuchungen von GOLFIER BESSEYRE, KNAPP, MÜLLER, EBELL, SPRING und Anderen ist auf das farblose Goldrubinglas aufmerksam gemacht und von SPRING[1]) auch darauf hingewiesen worden, daß wir es hier mit einer optisch homogenen Lösung des metallischen Goldes zu tun hätten. Dem Einwand, welcher von diesem Gebiete Fernstehenden vielleicht erhoben werden könnte, daß es sich hier um die Lösung eines Oxyds oder Silikats des Goldes handle, kann ich auf Grund meiner in der Glasfabrik Zombkowice gesammelten Erfahrungen entgegentreten: Selbst bei Gegenwart eines beträchtlichen Überschusses von kräftigen Reduktionsmitteln im Glase, die sicher allen freien Sauerstoff aus der Glasschmelze entfernt und etwa vorhandene Oxyde des Goldes reduziert hätten, erhielt man bei schnellem Erkalten stets farblose Gläser, die dann beim Wiedererwärmen rot wurden. — Ich kann somit die von EBELL, SPRING und Anderen vertretene Anschauung bestätigen, daß das metallische Gold, auch ohne zu färben oder Licht abzubeugen, im Glase gelöst sein kann. Meine Versuche, eine beständige, farblose Goldlösung in Wasser zu erhalten, blieben bisher erfolglos; in Glas sind farblose Goldlösungen jedenfalls realisiert. — Ich halte dieselben aber nicht für kolloidale, sondern im Wesentlichen für übersättigte, kristalloide Lösungen des Metalles, diese Anschauung wird unterstützt durch die von R. LORENZ und seinen Schülern gemachten Beobachtungen über die Löslichkeit der Metalle in geschmolzenen Salzen.

R. LORENZ[2]) fand diese Erscheinung zuerst bei der Elektrolyse geschmolzener Halogensalze der Schwermetalle auf. ($ZnCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$ etc.) Hierbei zeigte es sich, daß von dem, im geschmolzenen Zustande abgeschiedenen Metall an der Kathode eine Nebelerscheinung ausgeht, die sich in den geschmolzenen Elektrolyten hineinverbreitet und diesen schließlich ganz erfüllt. Diese Erscheinung läßt sich leicht reproduzieren, wenn man in ein geschmolzenes Salz ein Stück des betreffenden, leicht schmelzbaren Metalles einwirft[3]).

---

kleiner sein müssen, als etwa 4—7 $\mu\mu$; solche Gläser können natürlich nicht als optisch leer bezeichnet werden.

1) W. SPRING, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Cl. d. sc.), 1900, No. 12, p. 1017 und 1021 (3. Absatz).

2) Ausführliches in R. LORENZ Elektrolyse geschmolzener Salze Teil II, Halle a. S., W. KNAPP.

3) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. VII, p. 277. (1900).

Die Metallnebelbildung ist von der Temperatur abhängig, die Nebel sinken und steigen in den Schmelzen mit sinkender und steigender Temperatur auf und ab. Bei höheren Temperaturen verschwinden sie durch Auflösung, wobei die Schmelzen meist eigentümliche Färbungen annehmen; beim Abkühlen hingegen erscheinen sie wieder. Dieser Auflösungsvorgang und das Wiedererscheinen der Nebel läßt sich durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen der Schmelzfüße beliebig oft wiederholen.

Im Verein mit HELFENSTEIN[1]) hat R. LORENZ versucht, die relative, so definierte Löslichkeit der Metalle in geschmolzenen Salzen zu ermitteln und eine Reihe von Zahlenangaben hierfür erhalten.

Ferner stellte R. LORENZ[2]); und dieser im Verein mit G. AUERBACH[3]), fest, daß eine mit Kadmiumnebeln „gesättigte" Kadmiumchloridschmelze nach dem Abkühlen und Auflösen das metallische Kadmium in Gestalt prachtvoller, kleiner Kriställchen zurückläßt. Die Metallnebelbildung in den Schmelzen läßt nach R. LORENZ einen weitgehenden Parallelismus mit der Dampfspannung[4]) der Metalle erkennen.

Je größer die Dampfspannung des Metalls, umso größer dürfte seine Löslichkeit als Kristalloid sein, und es darf wohl angenommen werden, daß bei der Schmelztemperatur des Glasschmelzofens (über 1400 ^{0} C) kleine Mengen Goldes von der Glassubstanz als Kristalloid gelöst werden. Diese Lösung gestattet sehr weitgehende Überschreitungen, denn schon bei der Arbeitstemperatur des Glases ist sie übersättigt[5]) und jedenfalls auch nach schnellem Erkalten bei gewöhnlicher Temperatur.

Daß das farblose Rubinglas wahrscheinlich auch von amikroskopischen Goldteilchen, die als Kristallisationszentren wirken, durchsetzt ist, soll im nächsten Kapitel ausgeführt werden.

---

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. XXIII, p. 255. (1900).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. II, p. 318. (1895).

3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. XXVIII, p. 42. (1901).

4) Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. XXIII, p. 97. (1900).

5) Sie scheidet das Gold bei dieser Temperatur in Form ultramikroskopischer Teilchen aus, oft beim langsamen Erkalten, fast immer beim Wiedererwärmen, nicht aber beim schnellen Erkalten.

XVI. Amikroskopische Keime im farblosen Rubinglase.

Läßt man geschmolzenes, farbloses Goldrubinglas langsam erkalten, so nimmt dasselbe je nach seiner Qualität während der Abkühlung entweder rote Farbe[1]) an, oder es bleibt farblos. Bei schneller Abkühlung des Glases bis zur Erstarrung bleiben die Rubingläser jeder Qualität farblos. Das farblose Rubinglas kann, wie schon SPRING gezeigt hat, optisch leer sein. Die normale, rote Farbe des Rubinglases wird fast immer hervorgerufen durch nochmaliges Anwärmen desselben bis zum Erweichen; die dabei eintretende Farbenänderung wird in der Technik Anlaufen des Rubinglases genannt. Beim Anlaufen wird ein Teil des im farblosen Glase in homogener Lösung enthaltenen metallischen Goldes in Form ultramikroskopischer Teilchen ausgeschieden, welche grünes Licht abbeugen [2]).

1. Goldteilchen im Rubinglase[3]).

Die Goldteilchen im Rubinglase, wie diejenigen in kolloidalen Lösungen, sind je nach Umständen entweder submikroskopisch oder amikroskopisch. Schlechtes, verdorbenes Rubinglas läuft nicht in roter, sondern in blauer oder violetter Farbe an. In folgendem sind die Erscheinungen beschrieben, welche bei gutem (Fall I) und bei schlechtem (Fall II) Rubinglase beobachtet werden konnten, wenn die Gläser in beiden Fällen einseitig erwärmt worden waren. Doch muß für die folgenden Betrachtungen noch hervorgehoben werden, daß die untersuchten Gläser langsam erkaltet waren, und daß das Anwärmen in viel kürzerer Zeit geschah als die Abkühlung der Gläser vor demselben.

1. Ein Stück farbloses, seh langsam erkaltetes Rubinglas wurde einseitig erwärmt, so daß es bei *a* (vergl. Fig. 5) zu schmelzen begann und bei *d* noch kalt blieb. Das Glas wurde bei *a* intensiv rot, während die (rote) Farbe gegen *c* hin abnahm; bei *d* blieb das Glas farblos.

---

1) Sehr bleireiche Gläser und solche, die gewisse Verunreinigungen enthalten, färben sich dabei gelb oder braun anstatt rot.

2) Vergl. SIEDENTOPF und ZSIGMONDY, p. 19 und 30.

3) Nähres über Größe, Farbe und Polarisation der Goldteilchen in Rubingläsern siehe SIEDENTOPF und ZSIGMONDY l. c., p. 30—38.

2. Verdorbenes Rubinglas wurde bei *a* blau; die Farbe nahm gegen *c* ab und erschien bei *b* violett, bei *b'* hellrosa; bei *d* erschien das Glas farblos.

Im Ultraapparate unter Anwendung von Homogenimmersion und bei bestem Sonnenlicht bemerkte man nun folgendes:

Fall I, gutes Rubinglas; bei *a* und *b* submikroskopische Einzelteilchen, die grün erscheinen, in sehr kleinen Abständen; bei *b'* einen homogenen, grünen Lichtkegel, der um so schwächer wird, je weiter man nach *c* fortschreitet[1]). Dieser Lichtkegel rührt von amikroskopischen Goldteilchen her. Soweit man aber die Einzelteilchen noch verfolgen kann, sind ihre mittleren Abstände die gleichen wie in *a*, nur nimmt die Helligkeit bedeutend ab gegen *b'* hin.

Fall II, schlechtes Rubinglas. Die Einzelteilchen sind viel heller als in Fall I und befinden sich in viel größeren Abständen; sie sind verschieden gefärbt, z. B. bei *a* kupferrot, werden dann gelb und dort, wo das Glas in der Durchsicht rosa erscheint, grün.



Fig. 5.

Man kann die Einzelteilchen noch über *e* hinaus wahrnehmen und findet, daß ihre durchschnittlichen Abstände überall annähernd die gleichen sind, d. h. bei *a* ebenso groß wie bei *b'* und *c*. Die Helligkeit der Beugungsscheibchen nimmt ab von *a* nach *b'*, *c* und *d*. Bei *d* sind noch (aber nicht an allen Stellen des Glases) lichtschwache Teilchen wahrzunehmen, deren Farbe nicht mehr zu erkennen ist[2]).

2. Über spontane Kristallisation.

Alle diese Erscheinungen finden eine einfache Erklärung, wenn man die Analogie heranzieht, welche zwischen der Bildung von Rubinglas und der Entglasung von amorphen Körpern besteht.

1) Bei ungenügender Beleuchtung erscheint der Lichtkegel auch bei *a* homogen. Es genügt nicht, daß die Abstände auflösbar sind; auch die Einzelteilchen müssen hell genug sein, damit sie wahrgenommen werden können.

2) Die obige Figur ist schematisch und gibt nur ein ungefähres Bild des Verlaufs im ganzen. Bei Fall II war der Temperaturabfall beim Anwärmen größer. Daher ist der Abstand *a d* viel kleiner zu denken, als bei Fall I. Gewisse Fehler im Glase, wie Luftblasen, Schlieren etc. sind hier nicht beschrieben, um Weitläufigkeiten zu vermeiden.

Bekanntlich besteht die Entglasung von erstarrenden Schmelzen in einer Kristallbildung innerhalb der isotropen Masse. Es ist ein allgemeines Gesetz, daß Kristalle in übersättigten Lösungen nur dann gebildet werden können, wenn Wachstumszentren (Keime) in der Lösung vorhanden sind, die spontan gebildet oder hinzugefügt worden sind. Wir verdanken LOWITZ, GAY LUSSAC, LÖWEL, VIOLETTE GERNEZ und namentlich OSTWALD eine Reihe wertvoller Studien über diesen Gegenstand [1]).

OSTWALD stellte u. a. die minimalsten Mengen von Kristallen fest, welche noch imstande sind, übersättigte Lösungen oder unterkühlte Schmelzen zur Kristallisation zu bringen, und fand in den von ihm untersuchten Fällen 10^{-9} bis 10^{-12} g.

Neuerdings hat TAMMANN [2]) sehr beachtenswerte Beiträge zur Erkenntnis der Entglasungsvorgänge gebracht.

Die spontane Kristallisation einer unterkühlten Schmelze hängt nach TAMMANN von zwei Faktoren ab: 1. von dem spontanen Kristallisationsvermögen, das durch die Anzahl der Kristallisationszentren gemessen wird, die sich während der Zeiteinheit in der Masseneinheit der Flüssigkeiten bilden; 2. von der Kristallisationsgeschwindigkeit.

TAMMANN hat ferner bei Untersuchung organischer Schmelzen gefunden, daß die Anzahl der Kristallisationszentren pro Zeit- und Gewichtseinheit zuerst mit steigender Unterkühlung zunimmt, dann aber bei Temperaturen, die ziemlich weit unter dem Schmelzpunkte liegen, schnell wieder abnimmt. Die Anzahl der gebildeten Kristallisationszentren läßt sich aber nur dann bestimmen, wenn sie bis zu sichtbaren Gebilden angewachsen sind. Bei tieferen Unterkühlungen erreicht TAMMANN dies durch nachträgliches Erwärmen auf eine höhere Temperatur, bei welcher die Kristallisationsgeschwindigkeit eine große ist.

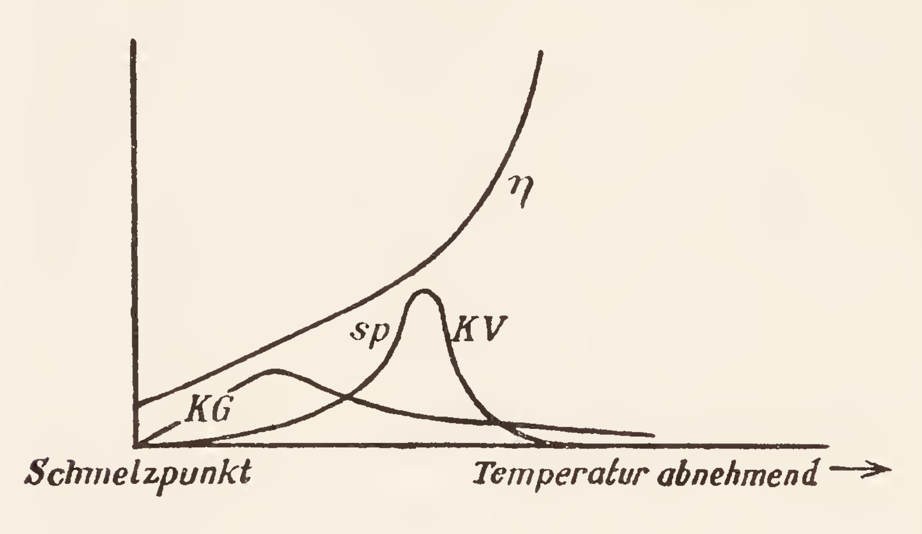


Fig. 6.

---

1) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., II, 2, p. 704—784.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, Bd. X, p. 532.

Ganz ähnlich operiert man bei der Herstellung von rotem Rubinpreßglase. Man kühlt das Glas zunächst ab und erwärmt es hinterher bis zur Rotglut.

Neben spontanem Kristallisationsvermögen (sp. KV) und Kristallisationsgeschwindigkeit (KG) ist nach TAMMANN noch die Viskosität (η) der unterkühlten Schmelze von Wichtigkeit für deren Verhalten. Ich entnehme seiner Abhandlung ein Diagramm (Fig. 6), in welchem die Temperaturabhängigkeit jener drei Eigenschaften dargestellt ist.

Die Lage der drei Kurven zu einander ist nicht immer die hier gezeichnete, sie ist verschieden für verschiedene Körper; man ersieht aber aus der Zeichnung, daß Kristallisationsgeschwindigkeit und spontanes Kristallisationsvermögen mit abnehmender Temperatur wachsen, dann aber wieder abnehmen, während die Viskosität stets zunimmt.

3. Spontane Kristallistation bei Rubingläsern.

Fassen wir das farblose, geschmolzene Goldrubinglas bei der Verarbeitungstemperatur des Glases (welche um einige hundert Grade tiefer liegt als die Temperatur, bei welcher das Glas geschmolzen wird) als übersättigte kristalloide Lösung metallischen Goldes auf und die kleinsten, amikroskopischen Goldteilchen als Kristallisationszentren, so können wir die von TAMMANN gewonnenen Erfahrungen auf die Verhältnisse beim Goldrubinglase übertragen. Wir gelangen sofort zu einem Verständnisse dafür, daß Rubinglas beim einfachen Erkalten oft farblos bleibt und erst beim Erwärmen bis zur Erweichung rot wird. *Das Maximum der spontanen Kristallisation des Goldes liegt in diesen Fällen ziemlich tief, bei Temperaturen, wo das Glas bereits sehr zähflüssig und die Kristallisationsgeschwindigkeit eine minimale geworden ist.* Die bei der Abkühlung gebildeten Keime können in dem beinahe erstarrten Glase nicht mehr anwachsen und bleiben entweder verborgen, oder sie befinden sich an der Grenze der Wahrnehmbarkeit. Sowie man dem Glase aber durch Anwärmen eine gewisse Beweglichkeit erteilt, so scheidet sich das gelöste Gold auf den vorhandenen Keimen aus, die dann unter Rotfärbung oder unter Vertiefung der Farbe des Glases zu Submikronen heranwachsen, welche im Ultraapparate wahrgenommen werden können.

Daß bei Temperaturen, bei welchen die Zentren rasch anwachsen (also bei den höheren Temperaturen), keine oder nur wenige Keime gebildet wurden, geht nicht nur daraus hervor, daß das untersuchte Glas bei langsamer Erkaltung farblos und optisch leer blieb[1]), sondern auch daraus, daß die mittleren Abstände der Teilchen in den angewärmten Gläsern bei *a* ebenso groß waren wie bei *b*[2]) und *c*. Hätten sich während des Anwärmens bei Temperaturen, bei welchen die Keime zu submikroskopischen Teilchen anwachsen, neue Keime gebildet, so hätten dieselben in den stärkst erhitzten Teilen des Glases (bei *a*) ebenfalls zu submikroskopischen Teilchen anwachsen müssen, und man hätte in *a* pro Volumeinheit mehr Teilchen zählen müssen als in *b* (oder *c*). Die Teilchenzahl pro Volumeinheit war aber an den verschieden stark erhitzten Stellen des Glases annähernd die gleiche.

Wird, wie in den vorliegenden Fällen das Rubinglas sehr langsam abgekühlt und schnell wieder angewärmt, so ergibt sich ohne weiteres, daß die Hauptmenge der Goldkeime schon während der Abkühlung gebildet sein muß. Es enthält das farblose, langsam erkaltete Goldrubinglas demnach einen Teil des Goldes als übersättigte Lösung, einen anderen in Form von Keimen, die aber so klein sind, daß sie die Homogenität des Glases nicht oder nur unbedeutend stören. Diese Keime dienen beim nachfolgenden Erwärmen als Wachstumszentren für die Ausscheidung des in dem Glase gelösten Goldes. Sie wachsen umso schneller auf Kosten des (als Kristalloid) gelösten Goldes, je heißer das Glas gehalten wird[3]). Darum sind (gleiche Erhitzungsdauer des Glasstückes vorausgesetzt) an den stärkst erhitzten Stellen auch die größten Teilchen zu finden[4]). Diese Ausscheidung wird so lange andauern, bis die Übersättigung für die betreffende Temperatur und Glaszusammensetzung verschwunden ist.

---

1) Die höheren Temperaturen, bei welchen die Kristalle schnell wachsen, wurden ja beim Erkalten des geschmolzenen Glases langsam durchlaufen. Wenn sich bei diesen Temperaturen Keime gebildet hätten, so würden sie auch weiter gewachsen sein zu sichtbaren Gebilden. In den untersuchten Stücken war dies nur teilweise der Fall. Bei anderen Rubingläsern liegt die Temperatur der spontanen Keimbildung viel höher; solche Gläser färben sich beim langsamen Erkalten rot.

2) Dies war bei Fall I nur undeutlich zu erkennen, deutlich aber bei Fall II.

3) Allerdings nur bis zu einer gewissen Temperaturgrenze, wie wir gleich sehen werden.

4) Diese Erhitzung darf nicht soweit getrieben werden, daß das Glas dünnflüssig wird, weil sonst das ausgeschiedene Gold sich wieder auflösen würde.

Kolorimetrische Versuche haben ergeben, daß in Goldrubingläsern unter den gewöhnlichen Arbeitsverhältnissen nur ein Teil des gesamten Goldes (z. B. die Hälfte) als färbender Bestandteil in Form ultramikroskopischer Teilchen ausgeschieden wird, ein anderer im Zustande homogener Lösung verbleibt.

Bei noch höheren Temperaturen ist die kristalloide Löslichkeit des Goldes eine beträchtlich größere und darum gelingt es leicht, rotes Rubinglas durch Umschmelzen bei 1350—1400° C in farbloses Glas zu verwandeln, das dann abermals dem Prozesse des Anlaufens unterworfen werden kann.

Anwendung auf Beobachtungen in der Praxis. Wie nützlich die hier gegebene Betrachtung über das Anlaufen der Rubingläser ist, geht u. a. daraus hervor, daß Beobachtungen bei der Herstellung von Rubinglas, die sonst vollkommen unverständlich wären, durch sie ihre einfache und naturgemäße Erklärung finden.

So wurde beobachtet, daß das Randstück eines gepreßten Rubinglases farblos blieb, während die mittleren Partien desselben Glases rot anliefen. Das Randstück war in der Presse schneller abgekühlt worden als die mittleren Teile und wurde auch beim nachträglichen Anwärmen des Glases schneller und höher erhitzt als diese. Die Untersuchung ergab nun, daß der Rand viel weniger, aber bedeutend größere, grüne Goldteilchen enthielt als die übrige Masse des Glases. Im Sinne der obigen Ausführungen erklärt sich diese Beobachtung sehr einfach daraus, das der Rand des Glases die Temperatur der maximalen Keimbildung sehr schnell durchlaufen hatte, wobei sich nur wenige Keime ausbilden konnten; die nachträgliche Erhitzung auf eine höhere Temperatur führte dann zu einem raschen Anwachsen dieser Keime zu Goldteilchen von 110—145 $\mu\mu$. Die mittleren Teile desselben Glases hatten Zeit genug, eine große Zahl von Keimen auszubilden, die, weniger stark erhitzt, auch weniger schnell wachsen konnten[1]).

Bei verdorbenem Rubinglas ist sowohl Keimbildung wie Wachstum gestört; es bilden sich viel weniger Keime aus, die langsamer wachsen als die in gutem Rubinglas. Ich vermute, daß hier an Stelle einfacher Kriställchen etwa submikroskopische Kristalldrusen oder Sphärokristalle gebildet werden; faßt man jedes einzelne

1) Nicht immer sind die Verhältnisse so wie hier angegeben; hier ist nur der Fall betrachtet, wo die Temperatur für das Maximum von sp. KV. tiefer liegt als die für das Maximum von KG.

Kriställchen als Resonator für Lichtwellen auf, so würden diese in der Kristalldruse einander anders beeinflussen können, als bei der reinen Kristallbildung und so, infolge Verschiebung des Maximums der spektralen Resonanz, zu Farbenänderungen des Glases und der Beugungsscheibchen führen können. (Vergl. Kap. XI[1].)

Unterschiede zwischen Entglasung und Rubinglasbildung. Aus den Ausführungen des vorliegenden Kapitels geht hervor, daß man die verwickelten Erscheinungen beim Anlaufen des Rubinglases erklären kann, wenn man die Analogie in Betracht zieht, welche zwischen dem Prozeß des Anlaufens und der von Tammann näher studierten Entglasung besteht. Das Anlaufen des Rubinglases darf aber nicht mit einer gewöhnlichen Entglasung verwechselt werden.

Der Unterschied zwischen beiden Vorgängen besteht darin, daß bei der Rubinglasbildung mehrere Milliarden von Keimen im Kubikmillimeter entstehen und anwachsen, und daß die hypothetischen Kriställchen, über deren Form und Gestalt wir nichts wissen, so klein sind, daß durch ihre Anwesenheit die gleichartige Beschaffenheit des Glases scheinbar, die Verarbeitungsfähigkeit desselben garnicht geändert wird, während bei der Entglasung verhältnismäßig wenige Keime vorhanden sind und zur Entstehung von recht großen Kristallen Veranlassung geben, die dann eine normale Verarbeitung des Glases unmöglich machen.

Über die Größe der kleinsten Goldkeime läßt sich z. Z. schwer etwas Bestimmtes aussagen; denn, um die bekannte Methode der Größenbestimmung anzuwenden, müßte man ein Urteil über die Masse des pro Volumeinheit in Form von Keimen ausgeschiedenen Goldes haben. Daß nur ein geringer Bruchteil der Gesamtmenge des Goldes in dieser Form vorhanden sein kann, geht ohne weiteres daraus hervor, daß die Hauptmenge des Goldes die Fähigkeit behalten hat, sich an den Wachstumszentren auszuscheiden; aber wie groß jener Bruchteil ist, läßt sich zunächst nicht bestimmen. Ob die Kolorimetrie hier noch anwendbar sein wird, bleibt zunächst fraglich; ihre Anwendbarkeit müßte erst erwiesen werden.

Vielleicht wird die Intensität des abgebeugten Lichtes zu einem Urteil über die Teilchengröße führen, falls zwischen Teilchen-

1) Bei manchen Rubinglassorten ist der Farbenumschlag auf ein Zusammentreten der kleinen Submikronen zu größeren zurückzuführen; in solchen Fällen ist der Vorgang ganz derselbe wie bei der Koagulation des kolloidalen Goldes.

größe und Beugungsvermögen in diesem Gebiete sich Beziehungen auffinden lassen.

Vorläufig möchte ich nur darauf hinweisen, daß die kleinsten, submikroskopischen Goldteilchen eine obere Grenze der Masse von 1,2 bis $6{,}8 \cdot 10^{-15}$ mg (der Lineardimension von 4—7 $\mu\mu$ entsprechend) aufwiesen [1]) und in einem Glasstück gefunden wurden, das, wie unter Fall I beschrieben, einseitig erhitzt worden war, und zwar an einer mittelstark erhitzten Stelle. Die schwächer erhitzten Stellen dieses Glases ließen keine Einzelteilchen erkennen, wohl aber einen von Amikronen herrührenden Lichtkegel, der, wenn man zu den ganz schwach erhitzten Stellen überging, immer schwächer wurde und bei enger Spaltöffnung dort verschwand, wo das Glas farblos war. Bei genügend weiter Spaltöffnung und hellstem Sonnenlicht wurde auch hier ein schwacher, aber deutlicher weißlicher, polarisierter Licktkegel gesehen.

Es existieren also im amikroskopischen Gebiete noch zahlreiche Übergänge zwischen den kleinsten Submikronen und den kleinsten Keimen. Bestehen die ersteren aus mehreren Tausend Atomen [2]), so wird es wahrscheinlich, daß die letzteren nur eine geringe Zahl von Atomen Gold enthalten.

Zusammenfassung. Die vorstehenden Ausführungen führen zu der Annahme, daß das farblose Goldrubinglas bei gewöhnlicher Temperatur sein Gold in zwei voneinander verschiedenen Formen enthält: die Hauptmasse desselben ist in Form einer übersättigten, kristalloiden Lösung vorhanden, ein Bruchteil aber in Form von Keimen, die bei höheren Temperaturen als Wachstumszentren dienen, und die so klein sind, daß ihre Anwesenheit die Homogenität des Glases nicht oder nur in unbedeutendem Maße beeinträchtigt [3]).

---

1) Siedentopf und Zsigmondy loc. cit.,

2) Der Masse von 1,2 bis $6{,}8 \cdot 10^{-15}$ mg entsprechen 8 bis 42 Tausend Atome. wenn das absolute Atomgewicht des Goldes $= 196 \times 8{,}2 \times 10^{-22}$ mg gesetzt wird. Das ist aber die obere Grenze.

3) Bei sehr großen Dicken, welche sich praktisch nicht realisieren lassen, würde auch das farblose Rubinglas vermutlich eine Farbe erkennen lassen, ähnlich wie die farblose Luft in dicken Schichten gefärbt erscheint. (Vergl. p. 6 und Spring l. c., Anm. 1 p. 126.)

XVII. Allgemeines über Metallhydrosole.

1. Schutzwirkung des Wassers.

Wie der Golddampf in einer sehr heißen Röhre zunächst in homogener Zerteilung so befindet sich auch das in Wasser reduzierte Gold im ersten Moment in homogener Zerteilung. Diese Zerteilung hat bei gewöhnlicher Temperatur weder in der erwähnten Röhre noch im wassererfüllten Becherglas Bestand: in beiden Fällen bilden sich bei genügender Konzentration des Metalles kristallisierte Massen desselben.

Während wir aber bei Golddampf bis jetzt kein Mittel kennen, den ursprünglichen Zerteilungszustand aufrecht zu erhalten, so besitzen wir solche Mittel, welche, wenn auch nicht immer vollkommen, so doch annähernd diese Wirkung ausüben, wenn das Gold in flüssigen Medien reduziert wird.

Eines dieser Mittel besteht in einer weitgehenden Verdünnung[1] des Reduktionsgemisches.

Aus konzentrierten Goldchloridlösungen kann man bei der Reduktion des Metalles zuweilen wohlausgebildete makroskopische Kristalle erhalten. Halten wir an dieser Kristallisationsfähigkeit des Goldes fest, so wird es klar, daß die Kristalle um so kleiner werden müssen, je weiter wir die Flüssigkeit verdünnen, und je mehr Kristallisationszentren in der Flüssigkeit gebildet werden. Führen wir die Reduktion bei sehr weitgehender Verdünnung so durch, daß fast momentan das ganze Chlorid in metallisches Gold überführt wird, so werden sich solche Zentren in ungeheuerer Anzahl gleichzeitig ausbilden, und der ganze Metallgehalt der Flüssigkeit wird entweder schon bei ihrer Bildung oder durch ihr Wachstum erschöpft werden; im ersteren Falle würden wir eine nahezu homogene Flüssigkeit mit amikroskopischen Teilchen, im letzteren eine solche erhalten, welche, je nach der Größe der gebildeten Kristalle, Amikronen oder Submikronen enthält.

Tatsächlich enthält ja jeder Tropfen einer kolloidalen Goldlösung der letzteren Art Milliarden von Einzelteilchen, die auf das

---

1) Wie schon Kap. VII erörtert wurde, sind die verunreinigenden Kolloide des Wassers meist störend bei der Herstellung von Metalllösungen; dieselben müssen daher möglichst weitgehend entfernt werden. Obige Betrachtungen werden zu dem Resultate führen, daß die Bildung eines Metallhydrosols auch ohne Anwesenheit von fremden Kolloiden erfolgen kann.

Vorhandensein einer außerordentlich großen Zahl von Keimen bei der Reduktion schließen lassen; noch viel größer muß aber die Zahl der Goldteilchen und der Keime in den nahezu homogenen Goldlösungen sein. Daß diese Teilchen nicht zu Boden sinken können, ist ganz klar, denn ein beginnendes Absetzen wurde nur in einem Falle bei 30 $\mu\mu$ beobachtet; vollständig absetzende Suspensionen enthalten aber Goldteilchen von 80—200 $\mu\mu$ und von noch beträchtlicherer Größe. (Vergl. Kap. XV.)

Als eine mit solchen winzigen, hypothetischen Kriställchen durchsetzte Flüssigkeit können wir uns die kolloidale Metalllösung vorstellen [1]). Es wäre aber weit gefehlt, wollten wir den Vergleich zu weit ausdehnen und die Erfahrungen, welche wir an gewöhnlichen Suspensionen von Goldkristallen gemacht haben (die einander unbeeinflußt lassen), auf diese äußerst feinen Zerteilungen der Materie anwenden. Ich verweise hier auf die Kapitel I und II in denen einige der Unterschiede dargelegt sind; auch glaube ich, daß wir eine Welt von Wundern wahrnehmen würden, könnten wir die Teilchen selbst in ihrer wahren Gestalt und in ihrer Wirkung auf die unmittelbare Umgebung beobachten.

Grahams Wort, daß den kolloidalen Lösungen eine Tätigkeit [2]) innewohnt, ist ganz besonders auf die kolloidalen Metalllösungen anwendbar. Mehr wie alle anderen sind sie irreversiblen Zustandsänderungen unterworfen, irreversibel in des Wortes wahrster Bedeutung, denn alle die Mittel, welche bei anderen Kolloiden erfolgreich verwendet werden können, um das durch Koagulieren entstandene Hydrogel zu verflüssigen, versagen bei koagulierten, reinen Metallsolen. Das größte Bestreben dieser winzigen Metallteilchen ist, sich zu größeren Komplexen zu vereinigen, und es genügen geringfügige Ursachen aller Art, um diese Vereinigung herbeizuführen. Dabei tritt eine viel weiter gehende Lostrennung von dem umgebenden Medium ein als bei allen anderen Kolloiden. Diese weitgehende Lostrennung von der Flüssigkeit und die Vereinigung der Teilchen untereinander sind mit einer beträchtlichen

---

1) Ich möchte hier ausdrücklich hervorheben, daß ich auf diese Vorstellung kein großes Gewicht lege und sie ohne weiteres fallen lassen würde, wenn sie durch eine bessere ersetzt werden könnte. Sie hat sich mir aber vielfach nützlich erwiesen und ermöglicht Dinge, die sonst schwer verständlich wären, unter allgemeinen Gesichtspunkten zu betrachten. (Vergl. Kap. XVI.)

2) Vergl. Kap. III, p. 28.

Wärmeentbindung verbunden[1]). Es bildet sich kein eigentliches Hydrogel sondern ein Metallschwamm oder ein Metallpulver. Und selbst die relativ großen Teilchen, aus denen letzteres besteht, haben ihr Vereinigungsbestreben noch nicht eingebüßt: Es genügt bei Gold ein leichter Druck mit dem Polierstahl, um das getrocknete Pulver in kohärentes Metall zu verwandeln, ganz im Gegensatz zu getrockneten Hydrogelen, welche meist zerreiblich sind.

Wir haben die kolloidalen Metalllösungen als Flüssigkeiten charakterisiert, welche sich u. a. durch einen größeren Energieinhalt von den gleich konzentrierten Suspensionen desselben Metalles unterscheiden[2]).

Es ist bemerkenswert, daß die Koagulation (bei Abwesenheit von Schutzkolloiden) stets eintritt, wenn die Einzelteilchen einander genügend nahe gebracht werden. Sie tritt auch stets ein bei Elektrolytzusatz, gleichgültig, ob derselbe die elektrische Potentialdifferenz der Einzelteilchen gegen das Medium (nach BILLITZER) erhöht oder nicht.

Alle diese Tatsachen im Verein mit der Unmöglichkeit, auf rein mechanischem Wege aus Metallpulver Metallhydrosole herzustellen, sprechen dafür, daß der Koagulationsprozeß der konzentrierten kolloidalen Metalllösungen ein von selbst verlaufender Vorgang sein muß, welcher imstande ist, ein endliches Quantum Arbeit zu leisten, also mit einem Abfall der freien Energie verbunden ist.

Als treibende Ursache dieses Prozesses sehe ich die Anziehungskräfte zwischen den Einzelteilchen an, über deren nähere Natur wir noch nichts Bestimmtes wissen, die aber identisch sein werden mit denjenigen, welche einer mechanischen Trennung der vereinigten Teilchen entgegenwirken (Kohäsionskräfte).

Wenn diese Auffassung richtig ist, so ergibt sich als nächstliegende Frage diejenigen nach den Ursachen, welche den verdünnten Hydrosolen der Metalle ihre relative Beständigkeit verleihen.

Drei Ursachen können mit einiger Sicherheit als maßgebend für die relative Beständigkeit der Hydrosole angesehen werden:

---

1) Vergl. PRANGEs Versuche, p, 14.

2) Die Wärmeentwicklung bei der Koagulation erklärt sich leicht aus dem Umstande, daß die lebendige Kraft, mit welcher die Einzelteilchen aufeinander losstürzen, beim Zusammentreffen in Wärme umgewandelt wird. Wenn keine Komplikationen vorhanden wären, würde sich daraus die mechanische Arbeit, welche ein Teilchen bei der Koagulation durchschnittlich leistet, berechnen lassen.

1. die verhältnismäßig großen Abstände der Einzelteilchen in verdünnten Lösungen, welche ihrem Zusammentreffen hinderlich sind; 2. die Wasserhüllen, welche die Teilchen unmittelbar umgeben, und die wahrscheinlich unter mehr oder weniger hohem Druck von den Einzelteilchen festgehalten werden[1]); 3. die schon von HARDY als wesentlich für die Beständigkeit der irreversiblen Hydrosole hingestellten elektrischen Ladungen der Ultramikronen[2]).

Endlich bewirken zugesetzte Schutzkolloide bedeutende Erhöhung der Beständigkeit.

Was den ersterwähnten Einfluß anbelangt, so kann man sich leicht überzeugen, daß der durch Salzzusatz hervorgerufene Farbenumschlag der kolloidalen Goldlösung, welcher die Koagulation anzeigt, verzögert wird, wenn die Abstände der Einzelteilchen erweitert werden[3]). Umgekehrt tritt bei Verringerung der Abstände selbständige Koagulation ein.

Daß Anziehungskräfte zwischen Wasser und Teilchen vorhanden sind, geht schon aus der Tatsache der Benetzbarkeit von

---

1) Vergl. über den Druck von Flüssigkeiten, die von porösen Substanzen absorbiert sind, LAGERGREN, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, Bd. XXIII, p. 323. Auch BARUS und SCHNEIDER nehmen Wasserhüllen an.

2) Schon BILLITZER hat dieselben mit gutem Grunde erklärt als dadurch hervorgerufen, daß entweder Anionen von den Teilchen aufgenommen, oder Kationen von ihnen abgegeben werden. (Eine ähnliche Anschauung hat auch BREDIG vorher ausgesprochen.) Wenn man bedenkt, daß die Bildung von kolloidalem Gold in neutraler oder schwach alkalischer Lösung viel glatter von statten geht als in schwach saurer, und berücksichtigt, daß in ersteren Lösungen die Zahl Hydroxylionen außerordentlich viel größer ist als in letzteren, so wird man der Vermutung Raum geben dürfen, daß die Ladung der Goldteilchen auf einer Aufnahme von Hydroxylionen durch Adsorption beruht. Die Annahme, daß das Alkali oder ein anderer Elektrolyt oder sonst eine spurenweise Verunreinigung des Wassers unbedingt erforderlich ist zur Gewinnung eines Hydrosols, scheint mir wenig fruchtbar zu sein; denn im reinsten Wasser sind ja tatsächlich alle Bedingungen gegeben, welche erforderlich sind, um dem Hydrosol Beständigkeit zu verleihen. Eigentliche Schutzwirkungen durch Elektrolyte sind bei kolloidalen Metalllösungen nicht bekannt. Im Gegenteil, jene wirken selbst in geringen Mengen fast immer koagulierend. Auch die Annahme eines „feinsten Staubes" als Kondensationskerne scheint mir überflüssig zu sein, denn wenn Gold in einem Medium reduziert wird (oder auch mittelst Lichtbogens verdampft), in welchem es als Kristalloid so schwer löslich ist wie in Wasser, sind auch bei weitgehender Verdünnung alle Bedingungen gegeben zur spontanen Bildung von Kristallisationszentren. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß nicht mancher fremde Stoff in nahezu molekularer Zerteilung als „Keim" wirken kann. Vielleicht übernimmt der zur Reduktion des Goldes von FARADAY vorgeschlagene Phosphor oder ein Oxydationsprodukt desselben eine derartige Rolle.

3) Vergl. KIRCHNER und ZSIGMONDY, Drudes Ann. 1904, Bd. XV, p. 591.

Metallen durch Wasser hervor und daraus, daß Metallstücke aus der Luft Wasser aufnehmen und dadurch ihr Gewicht erhöhen. Daß die mit den Metallteilchen durch Attraktion vereinigten Flüssigkeitsteilchen des sie umgebenden Mediums der Teilchenvereinigung hinderlich sind, dafür spricht u. a. ein Versuch von BARUS und SCHNEIDER, daß kolloidales Silber aus kritisch temperiertem Alkohol herausfällt wie Lehmteilchen aus überhitztem Wasser (Wiedem. Ann. 1893, Bd. XLVIII, p. 335). Wenn also Flüssigkeit und Dampf identisch werden, dann verschwindet auch der Schutz, welchen die Flüssigkeit sonst auf Metallteilchen ausübt.

Auch Ausfrieren, Zusatz von Elektrolyten etc. bewirkt ein Zusammentreten der Teilchen, das nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Kurz, alle Umstände, welche eine oder mehrere der oben erwähnten Einflüsse, die den Metallsolen ihre Beständigkeit erteilen, aufheben oder bis zu einem gewissen Grade herabsetzen, verursachen Koagulation der Metallhydrosole, und eine vollständige Theorie derselben darf nicht bloß einzelne jener Einflüsse berücksichtigen, sondern muß alle in Erwägung ziehen.

Bezüglich der Koagulation von Hydrosolen durch Elektrolyte ist noch zu bemerken, daß der Salzzusatz nicht bloß ein Zusammentreten der Teilchen bewirkt, sondern auch eine Entladung derselben, derart, daß nach HARDY das Koagulum isoelektrisch wird mit dem umgebenden Medium; daß ferner nach PICTON und LINDER, SPRING, WHITNEY und OBER, BILLITZER u. A. aus jedem fällenden Salze eine bestimmte Menge desjenigen Ions von dem ausfallenden Hydrogel aufgenommen wird, welches die der Teilchenladung entgegengesetzte, elektrische Ladung trägt.

Auch die Wirbelströme, welche bei Elektrolytzusatz in der Flüssigkeit entstehen, und die ein äußerst heftiges Aneinanderprallen der Teilchen bewirken, werden, worauf QUINCKE[1]) aufmerksam gemacht hat, zu berücksichtigen sein[2]). Man könnte diesen Einfluß als unbedeutend von der Hand weisen, da ja Alkohol und andere Nichtelektrolyte ebenfalls heftige Wirbelströme erzeugen und die elektrische Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Medium

---

1) QUINCKE, Drudes Ann. 1902, Bd. VII, p. 95 (Punkt 5). Die von QUINCKE zur Begründung der Klärung von Mastix-, Ton- oder Ölsäuretrübungen etc. herangezogenen Punkte 3 und 4 sind auf den vorliegenden Fall nicht gut anwendbar.

2) FREUNDLICH hat gefunden, daß Arsensulfidlösungen bei einem sehr langsamen Zusatz von Chlorbarium viel indifferenter sind als bei einem plötzlichen. Zeitschr. f. phsy. Chem. 1903, Bd. XLIV, p. 143.

sogar herabsetzen oder aufheben können und doch keine unmittelbare Koagulation der Metallhydrosole bewirken.

Es muß aber dagegen hervorgehoben werden, daß diese Zusätze eine, wenn auch geringe oder vorübergehende Schutzwirkung ausüben können; schreibt doch BLAKE[1]) selbst dem Äther eine schützende Wirkung auf das kolloidale Gold zu.

Nach dem Gesagten darf man auch dem reinen flüssigen Wasser eine Schutzwirkung[2]) zuschreiben, welche die Metallteilchen verhindert, zu größeren Komplexen zusammenzutreten, und die Herstellung von kolloidalen Metallen ermöglicht. Man wird die Bildung einer kolloidalen Metalllösung als einen in ihren Anfangsstadien unterbrochenen Kondensationsprozeß auffassen können.

Es ist bemerkenswert, daß Elektrolyte im allgemeinen die Ausscheidung der in Wasser zerteilten Materie begünstigen, indem sie nicht nur die Ausfällung von Metallhydrosolen und von mechanischen Suspensionen herbeiführen, sondern auch die Löslichkeit von Nichtelektrolyten (z. B. Äther, Phenylthiokarbonat etc.)[3]) herabsetzen[4]).

b) Die feinsten Goldzerteilungen.

In AuP_{16} haben wir eine Goldlösung mit amikroskopischen Teilchen kennen gelernt, deren Dimensionen nicht viel größer sein können als die, welche nach der kinetischen Gastheorie den Molekülen der Kristalloidlösungen zukommt; ja, die Frage bleibt unentschieden, ob die räumlichen Diskontinuitäten in kolloidalen Goldlösungen der besten Art notwendig größer sein müssen als diejenigen, welche in den kristalloiden Lösungen hochmolekularer Stoffe angenommen werden.

---

1) BLAKE, Am. Journ. of Sc. 1903, IV (16), p. 435.

2) Mit dem Worte „Schutzwirkung“ soll keine bestimmte Vorstellung geknüpft, sondern nur zum Ausdruck gebracht werden, daß ein Zusammentreten der Ultramikronen verhindert wird, der ohne die Anwesenheit des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur zweifellos erfolgen würde.

3) ROTHMUND, Zeitschr. f. phys. Chem. 1900, Bd. XXXIII, p. 401; BILTZ, Zeitschr. f. phys. Chem. 1903, Bd. XLIII, p. 41.

4) Diese Wirkung der Elektrolyte, welche sich sowohl auf Kolloide als auch auf Kristalloide erstreckt, scheint weniger in einer teilchensammelnden Wirkung der Ionen ihre Ursache zu haben als vielmehr in einer Veränderung der Beziehungen des Mediums zu der in demselben zerteilten Substanz, worauf schon FARADAY hingewiesen hat, und die vielleicht im Sinne von DONNAN (Zeitschr. f. phys. Chem. 1901, Bd. XXXVII, p. 741 so zu deuten wäre, daß $r < 1$ wird.

Daß tatsächlich Diskontinuitäten auch in den letzteren anzunehmen sind, geht unzweideutig aus den in der Einleitung erwähnten Arbeiten hervor, insbesondere aus den Arbeiten von LOBRY DE BRUYN und WOLFF[1]) und VAN CALCAR und LOBRY DE BRUYN[2]).

BARUS und SCHNEIDER haben sich dahin ausgesprochen, daß es nicht notwendig sei, allotrope Modifikationen des Silbers in den kolloidalen Lösungen dieses Metalls anzunehmen, und daß es einfacher sei, beim normalen Molekulargewicht (welches bei Metallen meist gleich dem Atomgewicht ist) stehen zu bleiben[3]).

Sie schreiben p. 288 ihrer Abhandlung:

„Demnach ist die Frage berechtigt, ob nicht unter günstigen Umständen Suspensionen bestehen können, bei welchen im Partikelchen 1000 oder 100 oder 10 oder gar noch weniger Moleküle vereinigt sind. Solche Mischungen wären in den extremen Fällen schwierig von einer wahren Lösung zu unterscheiden, und eben mit solchen äußerst fein zerteilten Sedimenten hat man es, glauben wir, bei den kolloidalen Lösungen zu tun."

Abgesehen von den Ausdrücken „Suspensionen" und „Sedimenten", welche zur Bezeichnung derartiger feiner Zerteilungen wenig geeignet erscheinen[4]), ist durch BARUS und SCHNEIDER ungefähr die Vorstellung zum Ausdruck gebracht worden, die ich mir bezüglich der Goldlösungen mit amikroskopischen Teilchen gemacht habe.

Denken wir uns eine Metalllösung, bestehend aus einer ungeheueren Anzahl Metallteilchen, in Wasser zerteilt, von denen jedes einzelne nur aus wenigen Atomen besteht, so bleibt die Frage offen, ob dieselben in ihrer Gesamtheit noch osmotischen Druck auszuüben vermöchten. Nehmen wir an, es ginge ihnen diese Fähigkeit ab, so würden wir einen idealen Fall von kolloidaler Lösung vor uns haben. Da ihr der osmotische Druck („die treibende Kraft")[5]) fehlen soll, so würde sie auch kein Diffusionsvermögen und keine Fähigkeit besitzen, Membranen zu durchdringen. Bei dem hohen Vereinigungsbestreben ihrer Teilchen würden ge-

---

1) Anm. 3, p. 5.

2) Anm. 1, p. 6.

3) Kap. III, p. 50.

4) Statt des von BARUS und SCHNEIDER gebrauchten Ausdruckes „wahre Lösung" wäre besser der Ausdruck kristalloide Lösung zu setzen. Vergl. auch p. 1—9.

5) Vergl. NERNST, Theoretische Chemie, III. Aufl., p. 384.

ringfügige Ursachen zur Koagulation führen: kurz, sie würden die charakteristischen Eigenschaften der typischen, irreversiblen Hydrosole besitzen.

Solche Gebilde würden im Sinne der Phasenlehre als heterogen anzusehen sein; ihre Teilchen würden sich in einer übersättigten kristalloiden Lösung desselben Metalles nach Art der Kristallisationszentren vergrößern (Kap. XVI). Andrerseits wären die räumlichen Diskontinuitäten in ihnen kaum größer als in den kristalloiden Lösungen; die optische Inhomogenität würde bei beiden nahezu oder ganz verschwinden. Es würde also eine ideale, kolloidale Lösung möglich sein, in welcher mit der Homogenität einer kristalloiden Lösung die wesentlichsten Merkmale einer typischen, kolloidalen Lösung vereinigt wären. — Ob dieser ideale Grenzfall realisiert ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, jedenfalls nähern sich aber die kolloidalen Lösungen vom Typus AuP_{16} schon beträchtlich dem erwähnten Fall, unter der Voraussetzung, daß Dimensionen, welche den Molekülen zugeschrieben werden, tatsächlich zwischen 0,1 und 1 $\mu\mu$ liegen.

Das Studium feinster Zerteilungen, welche an der Grenze zwischen kristalloiden und kolloidalen Lösungen stehen, würde zweifellos von hohem Interesse sein. Es wäre zu erwarten, daß mit dem Übergang der kristalloiden Lösung in eine kolloidale, welche die kleinsten Amikronen enthält, gewisse Eigenschaften der Lösung (z. B. osmotischer Druck, Verhalten gegen Reagentien u. a.). eine sprungweise Änderung erleiden, während andere Eigenschaften (z. B. die optische Homogenität) sich nicht oder nur unmerklich ändern würden.

Biltz und Gahl (Kap. XIX) haben zwei analoge Fälle untersucht und bei der Ausscheidung von Schwefel und Selen aus deren kristalloider Lösung eine sprungweise Änderung der optischen Homogenität beobachtet.

Dies rührt m. E. daher, daß sich in der kristalloiden Lösung dieser Elemente verhältnismäßig weniger Keime spontan gebildet hatten wie in den feinsten Goldzerteilungen; diese Keime sind in der sehr stark übersättigten Lösung außerordentlich schnell angewachsen. Bei Goldlösungen hat man es in der Hand, eine außerordentlich große Anzahl von Keimen gleichzeitig bilden zu lassen, die bald den Goldvorrat erschöpfen und außerordentlich klein bleiben. In derartigen Fällen ist der Ultraapparat nicht mehr imstande, den

Übergang von kristalloider zur kolloidalen Lösung kenntlich zu machen, weil die optische Homogenität der Flüssigkeit durch den genannten Vorgang nicht merklich geändert wird.

c) Wirkung der Schutzkolloide.

Wir haben zwei Arten von Wirkungen, welche die Schutzkolloide ausüben, zu unterscheiden: 1. Schutzwirkungen gegenüber fertigen, von nachweisbaren Mengen fremder Kolloide freien Metallhydrosolen; 2. Schutzwirkungen bei der Herstellung von kolloidalen Metallen. — Über die ersterwähnte Art Schutzwirkung ist schon Kap. III und Kap. XII das Wichtigste mitgeteilt worden[1]); es mag hier nur noch erwähnt werden, daß auch Schutzkolloide, welche die gleiche elektrische Ladung tragen wie die zu schützenden Metallteilchen sehr weitgehenden Schutz ausüben, und daß man das Zustandekommen des Goldschutzes am einfachsten erklären kann durch die Annahme, daß spezifische Anziehungskräfte eine Vereinigung der Ultramikronen von Metall und Schutzkolloid erzwingen, selbst wenn beide die gleiche elektrische Ladung tragen. Daß eine Vereinigung tatsächlich erfolgt, davon habe ich mich schon vor mehreren Jahren durch Versuche überzeugt, deren Besprechung erst später erfolgen kann.

Auch daß man unter Einhaltung bestimmter Verhältnisse in der „Goldzahl" ein relatives Maß für die Schutzwirkung gegen ein bestimmtes Metallhydrosol erhalten kann, ist schon gesagt worden,

Die zweite Art von Schutzwirkung, welche der ersten nahe verwandt aber mit ihr nicht identisch ist, kommt zur Anwendung bei der Herstellung wasser- oder alkalilöslicher Metallkolloide. Sie ermöglicht die Gewinnung sehr gehaltreicher, wasserlöslicher kolloidaler Metalle, die wegen ihres Gehalts an nachweisbaren Mengen fremder Kolloide als Analoga zum CASSIUSschen Purpur oder auch als Kolloidverbindungen (Kap. III) betrachtet werden können.

Die Verfahren zur Herstellung von CASSIUSschem Purpur, von kolloidalen Metallen nach CA. LEA, LOTTERMOSER und PAAL gehören hierher, ebenso MÖHLAUs Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Indigo.

Über die Wirkung der Schutzkolloide bei der Bildung von Metallhydrosolen lassen sich z. Zt. nur Hypothesen aufstellen.

---

1) p. 66—71 und p. 116—119.

Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, daß die Amikronen des Schutzkolloides einen Teil der gelösten Metallsalze durch Adsorption aufnehmen, und daß dann das reduzierte Metall mit den Amikronen vereinigt bleibt in einer so feinen Zerteilung, daß die Homogenität der Flüssigkeit trotz der eingetretenen Reduktion des Metalles nicht beeinträchtigt wird. (So konnte ich vor einigen Jahren durch Reduktion von Goldchlorid, bei Gegenwart von Zinnsäure, CASSIUSschen Purpur erhalten, dessen Lösung in Ammoniak ebensowenig Licht abbeugte, wie die ammoniakalische Lösung der Zinnsäure für sich allein. Ein schwacher, polarisierter Lichtkegel war in beiden Lösungen wahrnehmbar.)

Man kann aber auch annehmen, daß das Metallsalz nicht adsorbiert wird, und daß erst das reduzierte Metall von den Amikronen des Schutzkolloids aufgenommen wird. Endlich scheint es eine allgemeine Eigenschaft der Schutzkolloide zu sein, das Wachstum kleiner Kriställchen zu verhindern oder zu beeinträchtigen. Auch sind noch andere, weniger wahrscheinliche Annahmen möglich, deren Aufzählung zu weit führen würde.

Nur das Eine muß hervorgehoben werden: der Schutz ist kein absoluter; das Schutzkolloid vermag nicht, die ersten Anfänge der Metallkondensation zu verhindern (in letzteren Falle müßte es gelingen, beständige, farblose Metalllösungen zu erhalten, ähnlich wie in den schnell gekühlten Rubingläsern)[1]); der Schutz ist aber immerhin oft ein soweitgehender, daß die auftretenden Metallteilchen die Inhomogenität der Lösung nicht wesentlich erhöhen.

Die Reaktionen der bei Gegenwart von Schutzkolloiden hergestellten Metalllösungen werden wesentlich durch diejenigen des Schutzkolloids bestimmt; wenn aber das Metall in großem Überschuß vorhanden ist, so macht sich seine Tendenz, zu größeren Teilchen zusammenzutreten, bemerkbar und beeinflußt die Reaktionen in diesem Sinne

1) Wahrscheinlich bilden sich in einzelnen Fällen doch vorübergehend farblose Goldlösungen; durch Leitfähigkeitsmessungen wäre die erfolgte Reduktion leicht festzustellen.

XVIII. Ultramikroskopische Untersuchung einiger Lösungen und Suspensionen.

Zur Ergänzung des in den früheren Abschnitten Gesagten seien einige meiner Beobachtungen an verschiedenen kolloidalen Lösungen und Suspensionen sowie an Farbstofflösungen mitgeteilt.

Herr Professor Bredig, Heidelberg, hatte die Freundlichkeit, mir die folgenden vier nach seiner Methode hergestellten Hydrosole bestimmter Konzentration zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Bredigs Goldhydrosol. Das untersuchte Goldhydrosol war eine im durchfallenden Lichte purpur- bis violettrote, ziemlich klare Flüssigkeit mit bräunlicher, diffuser Zerstreuung. (Gehalt 0,0053 g Gold in 100 g und 1/1000 normal NaHO). Die Flüssigkeit enthielt rote, gelbe und grüne Teilchen; die in geringerer Zahl vorhandenen gelben waren gewöhnlich die hellsten, die roten und grünen, in etwa gleicher Anzahl vorhanden, zeigten verschiedene Abstufungen der Helligkeit. Alle Teilchen aber waren beträchtlich heller als diejenigen in meinen hochroten, kolloidalen Goldlösungen, z. B. in $Au_{90,95}$ etc. und legten trotz lebhafter Bewegung kleinere Wegstrecken zurück als die letzteren. Die Amplituden der translatorischen Bewegung waren meist kleiner als 4 μ. Bei der großen Verschiedenheit der Teilchen hat natürlich die Angabe der durch Schätzung der Abstände gewonnenen, mittleren Teilchengröße (42 $\mu\mu$) nur bedingten Wert. Die allerhellsten Teilchen konnten beim Filtrieren durch ein sehr dichtes Papierfilter zurückgehalten werden. Durch Vergleich mit der Helligkeit von Goldteilchen in Rubingläsern und in bereits untersuchten Goldhydrosolen wurde die Teilchengröße in dem Bredigschen Präparate auf 20—80 $\mu\mu$ geschätzt.

Bredigs kolloidales Platin. Eine gelbbraune Flüssigkeit mit leichter Trübung im auffallenden Lichte (Platingehalt[1]) 0,0034 g in 100 CC). Es wurden mindestens 4 verschiedene Abstufungen in der Teilchengröße festgestellt[2]). Im Gegensatz zu den Goldteilchen sind die Platinteilchen nicht lebhaft gefärbt, sondern alle weiß oder besser grauweiß mit Nuancierung nach gelb oder nach blau. Ausgesprochen rote oder grüne Teilchen konnte ich hier nicht wahr-

1) Der Gehalt dieser und der anderen kolloidalen Metalle wurde mir von Herrn Professor Dr. Bredig freundlichst mitgeteilt.

2) Durch Vergleich der Helligkeit der Beugungsscheibchen.

nehmen. Obgleich die in der weitaus größeren Anzahl vorhandenen, kleineren Teilchen viel lichtschwächer waren als diejenigen des vorher beschriebenen Goldhydrosols, führte doch die Berechnung der mittleren Teilchengröße aus den Abständen auf 44 $\mu\mu$, was dafür spricht, daß das Platin in feiner Zerteilung weniger Licht abzubeugen vermag als das Gold, annähernd gleiche Teilchengröße vorausgesetzt. 9./2. 04.

BREDIGs Palladiumhydrosol. (0,0050 g Pd in 100 g.). Diese schwarzbraune Flüssigkeit erschien nach längerem Stehen (wobei sich ein kleiner Bodensatz bildete) fast ungetrübt. — Man sah bei Bogenlicht einzelne helle, weiße Teilchen mit Nuancierung nach gelb, blau etc. und einen von unsichtbaren, kleinen Teilchen herrührenden Lichtkegel. Bei Anwendung von Sonnenlicht konnte man auch die kleineren Teilchen wahrnehmen; sie waren nicht sehr lebhaft bewegt und zeigten keine ausgesprochene Färbung

BREDIGs kolloidale Silberlösung. (0,0038 g Ag in 100 g.). Eine gelbbraune Flüssigkeit mit grauer Trübung im auffallenden Lichte; man würde kaum vermuten, welch wunderschönes Farbenspiel diese unscheinbare Flüssigkeit bei ultramikroskopischer Betrachtung bietet. Blaue, violette, gelbe, grüne und rote Teilchen in verschiedenen Nuancen und seltener Lebhaftigkeit der Farbe bewegen sich ununterbrochen. Ein Teilchen nähert sich dem anderen, umkreist es in lebhafter Zickzackbewegung und wird wieder abgeschleudert; zuweilen verfolgt eines das andere fast bis zur Berührung, ohne es zu erreichen. Manchmal treten mehrere zu einer Gruppe zusammen und tanzen gleich Mücken im Sonnenschein, besonders wenn ein Teilchen für den Bruchteil einer Sekunde in die Nähe des anderen kommt. Die Flüssigkeit wurde in verschiedenen Verdünnungsgraden untersucht. Manchmal macht sich der Einfluß eines Teilchens auf ein anderes schon auf 2—4 μ Entfernung bemerkbar. Die Lineardimension der Einzelteilchen betrug 50—77 $\mu\mu$.

Silberhydrosol + NaCl. Das Einführen von Kochsalzlösung in die Silbersol enthaltende Küvette erzeugt zunächst ein Durcheinanderwirbeln der Teilchen, das jede Beobachtung des Koagulationsvorgangs unmöglich macht. Nach Ausgleich der Konzentrationsunterschiede durch Diffusionsströme sieht man die beträchtlich größeren Teilchen ruhig schweben. Zuweilen nähern sich zwei derselben, aber nur selten kann man den Vorgang der Vereinigung beobachten.

Kolloidales Silber nach CA. LEA. Herr Dr. LOTTERMOSER-Dresden hatte die Freundlichkeit, mir kolloidales Silber nach der Vorschrift von CA. LEA bereitet in recht konzentrierter Lösung (1,276 Proz. Ag) zu senden. Diese tiefbraune Flüssigkeit zeigte nach dem Verdünnen dasselbe farbenprächtige Bild wie das BREDIGsche Hydrosol; wurden beide Flüssigkeiten auf gleiche Konzentration gebracht, so war das Bild beider Flüssigkeiten annähernd das gleiche[1]).

Etwas größere und weniger bunte Teilchen enthielt die Lösung des vor mehr als 4 Jahren von der chemischen Fabrik von HEYDEN in Radebeul bezogenen Argentum Credé (festes, kolloidals Silber).

Hydrosol des Quecksilbers. Auch das Hydrosol des Quecksilbers, das mir Herr Privatdozent Dr. LOTTERMOSER[2]) freundlichst zur Verfügung stellte, enthielt zahlreiche hellglänzende, bewegte Teilchen; leider habe ich es versäumt, dieses in mehrfacher Hinsicht interessante Präparat rechtzeitig eingehend zu untersuchen. Als ich nach mehrwöchentlichem Stehen die ausführliche Untersuchung vornehmen wollte, war es leider koaguliert.

Kolloidales Eisenoxyd. Es wurden zwei Lösungen kolloidalen Eisenoxyds verschiedener Herkunft untersucht; beide zeigten in konzentrierter Lösung (1—5 Proz.) einen sehr intensiven, polarisierten, bläulichen Lichtkegel, der bei weiterer Verdünnung schwächer wurde, und in dem sich neben diffussem Licht auch wenig bewegte Einzelteilchen wahrnehmen ließen. Eine der beiden Flüssigkeiten (A) erschien bei einer Konzentration von 0,001—0,0005 Proz. heterogen; die andere (B) blieb anscheinend homogen bis zum Verschwinden des Lichtkegels.

Ich halte es nach diesem Befunde für sehr wahrscheinlich, daß die Lösung des kolloidalen Eisenoxyds neben einzelnen größeren und leicht sichtbar zu machenden Hydrogelteilchen in der Hauptsache Amikronen enthält, deren Größe zwischen denen der Goldlösung AuP_{16}[3]) und denjenigen einer kolloidalen Goldlösung mittlerer Zerteilung stehen dürfte.

---

1) Diese Mitteilung bezieht sich auf Bogenlicht. Bei Sonnenlicht werden in LOTTERMOSERS Präparat noch viel kleinere Teilchen in sehr lebhafter Bewegung wahrgenommen.

2) A. LOTTERMOSER, Über kolloidales Quecksilber. Journ. f. pr. Chem. N. F., 1898, Bd. LVII, p. 484.

3) In welcher der Lichtkegel viel weniger deutlich zu sehen war, wie in der Eisenlösung gleicher Konzentration.

Wie BILTZ[1]) gefunden hat, fällen kolloidales Eisenoxyd und kolloidales Gold sich gegenseitig aus. Ich habe nun die Lösung B mit AuP_x gemischt. In beiden waren vorher die Einzelteilchen nicht wahrnehmbar; kurze Zeit nach dem Mischen sah man eine große Menge Einzelteilchen in blaugrüner Farbe von der Helligkeit der Goldteilchen von ca. 15 μ Durchmesser, aber in viel weniger lebhafter Bewegung als diese letzteren.

Jodsilberhydrosol. Eine Silbernitratlösung (0,2 mg $AgNO_3$ in 100 ccm) wurde mit sehr verdünnter JK.-Lösung versetzt. Man erhielt eine anfangs ganz klare Flüssigkeit, in der ein blauer polarisierter Lichtkegel zu sehen war. Zunächst waren die Einzelheiten nicht sichtbar, nach längerer Zeit konnte man aber die in lebhafter Bewegung befindlichen, äußerst kleinen Teilchen als blaue Beugungsscheibchen wahrnehmen. 7./4. 02.

Nach 10 Tagen waren die Teilchen bei Sonnenlicht schon sehr deutlich sichtbar und immer noch in lebhafter Bewegung. Aus der Schätzung der Abstände ergab sich die ungefähre Masse dieser Einzelteilchen zu 10^{-14} mg.

Es ist LOTTERMOSER[2]) gelungen, auch konzentriertere, recht haltbare Lösungen von Jodsilber herzustellen. Herr Dr. LOTTERMOSER hatte die Güte, mir sein Präparat zur Untersuchung einzusenden; in diesem gelblich-weißer Milch ähnlichen Hydrosol sind die Teilchen schon zu einer beträchtlichen Größe angewachsen. Sie sind aber in der konzentrierten Flüssigkeit so dicht gedrängt, daß man verwundert sein muß, daß so viele Teilchen nebeneinander dauernd bestehen können.

Die konzentrierte Flüssigkeit enthielt nach Angabe von LOTTERMOSER 0,98 g Jodsilber in 100 ccm. Man sah darin eine Unzahl weißer Teilchen in lebhaftem Gewimmel durcheinander eilen. Eine höchst merkwürdige Beobachtung verdient erwähnt zu werden: einzelne Staubteilchen, Fäden, zuweilen verästelt, waren mit einem kreisrunden (oder kugelrunden), optisch leeren Hof umgeben, in dem kein Jodsilberteilchen einzudringen vermochte.

Bei stärkerer Verdünnung kam die Farbe der Einzelteilchen zum Vorschein, die meist bläulichweiß, aber auch gelbweiß und grünlichweiß war. — Mittlere Teilchengröße ca. 60 $\mu\mu$. 7./4. 02.

---

1) BILTZ, Ber. d. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1095—1116.

2) LOTTERMOSER, Journ. f. pr. Chem. 1903, Bd. LXVIII, p. 341.

Jodsuspension. Eine alkoholische Jodlösung wurde in Wasser gegossen, bis eine bleibende Trübung eintrat. Man sah außerordentlich hell leuchtende Teilchen in unbedeutender BROWNscher Bewegung oder ohne dieselbe.

Sowie die Teilchen in die Spitze des Lichtkegels kamen, wurden sie raketenartig von diesem in der Richtung des Lichtstrahls fortgeschleudert[1]. Diese Erscheinung wird vielleicht, ähnlich wie die negative Photodromie QUINCKEs[2], auf die einseitige Erwärmung des suspendierten Jods zurückzuführen sein. 2./4. 02.

Bariumsulfat-Suspension aus verdünnten Lösungen von H_2SO_4 und $BaCl_2$ in wechselnden Mengenverhältnissen hergestellt. Es waren nur größere Teilchen wahrnehmbar, die ruhig schwebten und sehr stark glänzten.

Die Löslichkeit von $BaSO_4$ als Kristalloid scheint eine zu große zu sein, um die Herstellung einer kolloidalen Lösung zu ermöglichen. Entweder bilden sich von vornherein größere Sulfatkriställchen, oder es vergrößern sich vielleicht einzelne Kriställchen auf Kosten der eventuell gebildeten kleineren, analog der von LORD KELVIN[3] ausgesprochenen Regel, daß in Dämpfen die großen Tropfen auf Kosten der kleineren wachsen[4]. 4./4. 02.

Chlorsilber-Suspension. LOTTERMOSER bemerkt in seiner Abhandlung über kolloidale Halogensilber[5], daß das Hydrosol des Chlorsilbers nicht nach dem von ihm beschriebenen Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Halogensilber zu gewinnen sei; es entstehe selbst bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen eine in der Durchsicht bläulich gefärbte Flüssigkeit, die AgCl absetzt. Diese Angabe kann ich vollinhaltlich bestätigen. Die Fällung stark verdünnter Chlornatrium- mit Silbernitratlösung zeigt einen stark polarisierten, bläulichen Lichtkegel, der von größeren Teilchen in geringer BROWNscher Bewegung herrührt. Mehrere im April 1902 ausgeführte Versuche führten zu dem gleichen Resultate. In einem Falle war der Abstand der Teilchen ca. 10 μ, die Amplitude der Translationsbewegung ca. 1 μ. Ein Hydrosol ist hier

1) Bei einer Wiederholung dieses Versuchs zwei Jahre später konnte ich die Bedingungen nicht mehr auffinden, unter denen das Fortschleudern der J-Teilchen eintritt.

2) QUINCKE, Drudes Annalen 1902, Bd. VII, p. 86.

3) LORD KELVIN, Proc. Roy. Soc. Edinbourgh 1870, Bd. VII, p. 63.

4) Nach OSTWALD (Lehrbuch d. allg. Chem., 2. Aufl., II, 2, p. 757) kann eine Lösung in bezug auf größere Kristalle übersättigt, in bezug auf kleinere dagegen untersättigt sein.

5) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 1903, Bd. LXVIII, p. 343.

ebenso wenig zu erhalten wie bei $BaSO_4$, wahrscheinlich aus dem-selben Grunde. 7./4. 02.

Gummigutttrübung. Die sehr hellen Teilchen zeigen die für die BROWNsche Bewegung typische langsame Zitterbewegung; um zu zeigen, daß diejenige der Goldteilchen ganz anders geartet ist, mischt man am besten beide Flüssigkeiten Während die Gummiguttteilchen einen Weg von 1—2 μ zurücklegten [1]), betrug der Weg der Goldteilchen zuweilen 10—20 μ und darüber. 29./4. 02.

Carmin. Eine Aufschlämmung von käuflichem Carmin zeigt keine oder nur unbedeutende Bewegung der hellrot leuchtenden Teilchen.

Lösung des Carminfarbstoffs in Ammoniak (0,2 Proz. Carmin). Viele kleinere Teilchen in einem Abstand von 6—10 μ zeigen BROWNsche Bewegung: $A = 1 - 2\ \mu$. (A bedeutet in diesem und in allen folgenden Fällen die Amplitude der fortschreitenden Bewegung). Der dazwischen liegende Lichtkegel ist nicht auflösbar. Die kleinsten Teilchen sind nicht sichtbar, wie ich schon 1902 [2]) mitteilte. 2./4. 02.

Gelatinelösung. Eine zwei Tage alte Gelatinelösung von 0,2 Proz. erschien heterogen. Die Flüssigkeit war ganz erfüllt mit kleinen, weißlichen Teilchen an der Grenze der Wahrnehmbarkeit; daneben zeigten sich viele größere Hydrogelteilchen. In einer Lösung von 0,01 Proz. Gelatine waren die Abstände dieser freibeweglichen Teilchen kleiner als 1 μ; bei weiterer Verdünnung wurde das mikroskopische Bild infolge Überwiegens des diffusen von noch kleineren Teilchen herrührenden Lichtes undeutlich [3]). 26./3. 02.

Lösliche Stärke [4]). 0,01 Proz. zeigte bei Sonnenlicht einen deutlichen, aber schwachen, diffusen, polarisierten Lichtkegel neben wenigen helleren Teilchen. 14./3. 02.

---

1) In frisch bereiteter Lösung ist die Bewegung etwas lebhafter.

2) ZSIGMONDY, Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, p. 686.

3) Bei einer Wiederholung dieses Versuches im Frühjahr 1904 mit bei Siedehitze bereiteter, mehrerer Tage alter Gelatinelösung zeigte sich der Lichtkegel homogen, und die Einzelteilchen konnten nicht wahrgenommen werden. Wahrscheinlich war die Lösung vom März 1902 unter mäßiger Erwärmung und nicht bei Siedehitze hergestellt. Wie ich schon (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1901, Bd. XL, p. 714) zeigte, entsteht unter diesen Verhältnissen eine weniger vollkommene, kolloidale Lösung der Gelatine.

4) Dieses Präparat verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Professor LINTNER-München, dem ich dafür bestens danke.

Weitere Angaben über lösliche Stärke finden sich in Kap. XX.

Reisstärke. In Wasser aufgeschlämmt zeigen einzelne Stärkekörner, die vom Lichtstrahl getroffen werden, einen sehr hellen Glanz, aber keine merkliche BROWNsche Bewegung. 2./4. 02.

Stärkekleister. Es waren in verdünntem Stärkekleister zu sehen:

1. sehr grobe Klümpchen in enormer Helligkeit; 2. zahlreiche, kleinere Teilchen in unbedeutender BROWNscher Bewegung; 3. erst bei stärkerer Verdünnung ein deutlicher Licktkegel, der durch Drehen des Nicol nahezu vollständig ausgelöscht wird. Dieser Lichtkegel wurde viel deutlicher nach dem Absetzen der gröberen, suspendierten Teilchen und nahm bei weiterer Verdünnung ein heterogenes Aussehen an. — Jodzusatz färbte blau, ohne die Sichtbarmachung der Einzelteilchen zu befördern. 2./4. 02.

Zigarettenrauch. Ebenso wie Flüssigkeiten kann man in unserem Apparate auch Gase, die schwebende Teilchen enthalten, untersuchen. Einen besonders hübschen Anblick gewährt Zigarettenrauch, der einfach durch das Trichterrohr des Apparats in die vorher getrocknete Küvette eingeblasen wird. Durch Schließen des Quetschhahns wird die eingeschlossene Luft vor Bewegung durch äußere Strömungen geschützt. — Der Rauch enthielt, selbst wenn er sehr dicht war, Teilchen in Abständen von 10—20 μ, die in ungemein lebhafter Bewegung in dem elastischen Medium umhertanzten, und, sobald sie von direktem Sonnenlicht getroffen wurden, in hellstem Glanze erstrahlten. Schon die Oscillationsbewegungen hatten hier eine Amplitude von 10 μ und darüber; die Translationsbewegungen waren noch beträchtlich größer. 29./4. 02.

Fluoreszierende Farbstoffe. Der Vollständigkeit halber seien noch einige in Gemeinschaft mit H. SIEDENTOPF ausgeführte Versuche erwähnt, die zum Zwecke hatten, die Lösungen stark fluoreszierender Farbstoffe im Ultraapparate zu untersuchen.

Fluoreszeïn. Eine Lösung dieses Farbstoffes zeigte bei einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 einen recht intensiven Lichtkegel[1]). Der Lichtkegel war noch sichtbar, nachdem diese Lösung auf das 100fache verdünnt worden war und verschwand erst bei weiter fortgesetzter Verdünnung allmählich. (Es wurde selbstverständlich, um den Fluoreszenzkegel allein beobachten zu können, ohne durch

1) Die Tiefe des Spaltbildes war 1—2 μ, seine Breite 3—6 μ.

die Kolloide des Wassers gestört zu werden, wenn nötig, ein NICOLsches Prisma als Analysator eingeschaltet.) Zuweilen sah man eine Art von Wolkenbildung aber so undeutlich, daß aus dieser Erscheinung keine weiteren Schlüsse gezogen werden können. Einzelteilchen waren nicht sichtbar. Zu ähnlichen Resultaten kamen wir bei mehrfacher Wiederholung der Versuche auch bei Anwendung von Beleuchtungsobjektiven, die nur aus Quarz und Flußspat zusammengesetzt waren. (10./4., 19./4., 23./4. 1902).

Das sehr stark fluoreszierende Aescorceïn, das Herr Geheimrat O. LIEBERMANN-Berlin[1]) uns freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, wofür ihm an dieser Stelle der aufrichtigste Dank ausgesprochen sei, zeigte unter den gleichen Verhältnissen einen deutlichen Lichtkegel bei einem Gehalt von $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ mg im Kubikmillimeter. Bei stärkerer Verdünnung verschwand der Lichtkegel.

Ähnlich verhielt sich Tetrajodfluoreszein; noch weniger war zu sehen in Lösungen einiger anderer, nicht fluoreszierender Farbstoffe.

Es ist daher wenig Aussicht vorhanden, bei der gegenwärtigen Anordnung des Apparats (besonders bei Anwendung von Bogenlicht) die Moleküle in gewöhnlichen, als Elektrolyte gelösten und diffundierenden Farbstoffen wahrnehmen zu können, namentlich dann, wenn dieselben keine oder nur schwache Fluoreszenz zeigen.

Es ist dagegen sehr wahrscheinlich, daß man in kolloidalen Lösungen von Farbstoffen[2]) die Einzelteilchen wird wahrnehmen können, wenn dieselben groß genug sind; es erscheint auch nicht ausgeschlossen, die Moleküle fluoreszierender Farbstoffe sichtbar zu machen, falls dieselben sehr groß sind und genügend intensiv fluoreszieren.

XIX. Ultramikroskopische Untersuchungen nach Publikationen anderer Forscher.

Einige Untersuchungen RAEHLMANNS. Die sehr interessante Beobachtung RAEHLMANNS[3]), daß in einer Glykogenlösung im Ultraapparate Submikronen in großer Menge wahrgenommen

1) LIEBERMANN u. WIEDERMANN, Ber. d. D. chem. Ges., 1901, Bd. XXXIV, p. 2611.

2) Z. B. Benzopurpurin (vergl. Anm. p. 160).

3) RAEHLMANN, loc. cit. (Kap. XI.V) und Berl. klin. Wochenschr., 1904, No. 8.

werden können sowie deren Verschwinden unter dem Einflusse der Diastase habe ich bereits weiter oben erwähnt. Ebenso gelang es RAEHLMANN Eiweißteilchen im Harn Nephritiskranker nachzuweisen; er hat darauf hingewiesen, daß erst bei sehr weitgehender Verdünnung (1:40000) die Abstände der Einzelteilchen in Harn, welcher ursprünglich 1 Proz. Eiweiß enthielt, meßbar werden, und daß bei 1:500000 noch einzelne Teilchen in der Lösung wahrnehmbar sind.

Frühere Publikationen RAEHLMANNs befassen sich mit der Beschreibung der ultramikroskopischen Bilder einiger Farbstoffsuspensionen und Farbstofflösungen und ihrer Mischungen[1]). RAEHLMANN hebt dabei als besonderen Vorzug der neuen Beleuchtungsmethode hervor, daß dieselbe die Beobachtung der Teilchen in ihrer Eigenfarbe ermöglicht, und daß dadurch eine Differenzierung der von verschiedenen Farbstoffen herrührenden Teilchen sehr erleichtert wird. Verfasser untersuchte u. a. die Suspensionen von Chromgelb, Ultramarin, ferner die kolloidalen Lösungen von Preußischblau, Carmin etc. und beschreibt eingehend die ultramikroskopischen Bilder dieser Flüssigkeiten und ihrer Mischungen.

Es hat RAEHLMANN ferner die Lösungen der Elektrolyte: Methylviolett und Naphtholgelb untersucht und auch in ihnen ultramikroskopische Teilchen entdeckt.

Auf die ultramikroskopischen Untersuchungen RAEHLMANNs über Blutbestandteile soll hier verwiesen werden[2]).

Untersuchungen von MUCH, RÖMER und SIEBERT. Interessante ultramikroskopische Untersuchungen wurden von MUCH, RÖMER und SIEBERT im v. BEHRINGschen Institute ausgeführt[3]). Um ein relatives Maß für die Anzahl ultramikroskopischer Teilchen zu erhalten, verdünnten die Forscher ihre Flüssigkeiten soweit, daß im Gesichtsfeld nur 3—4 ultramikroskopische Teilchen vorhanden waren; die so gefundene Verdünnungszahl wurde Ultrawert genannt. Nach dieser Methode wurden zahlreiche Sera, Eiweißlösungen und Molken untersucht.

Wie RAEHLMANN im verdünnten Harn nierenkranker Menschen eine große Masse von Einzelteilchen wahrnehmen konnte[4]), so fanden

---

1) Ophthalmolog. Klinik 1903, No. 16; Ber. d. D. physik. Ges. 1903, Bd. V, p. 330—339; Physikal. Zeitschr. 1903, Bd. IV, p. 884—890.

2) Deutsche mediz. Wochenschr. 1904, No. 29

3) MUCH, RÖMER und SIEBERT, Ultramikroskopische Untersuchungen. Zeitschr. f. diät. u. physik. Therapie 1904, Bd. VIII, p. 19 und 94.

4) RAEHLMANN, loc. cit.

auch die genannten Forscher Einzelteilchen im eiweißhaltigen Harn, deren Zahl mit dem Grade der Erkrankung wechselte. Als relatives Maß für die Zahl der Submikronen diente hier wie bei den folgenden Versuchen der Ultrawert. In folgender Tabelle VI sind die Resultate der Untersuchung von Harn gesunder und nierenkranker Menschen zusammengestellt.

Tabelle VI.

	Kochprobe	Ultrawert
I	0	1 : 25
II	0	1 : 60
III	grobflockiger Niederschlag	1 : 5000
IV	0 (Diabetesharn)	1 : 10 heller Lichtkegel
V	0	1 : 25
VI	schwache Trübung	1 : 400
VII	grobflockiger Niederschlag	1 : 10 000
VIII	0 (Diabetesharn)	1 : 30 heller Lichtkegel
IX	Opaleszenz	1 : 200
X	grobflockiger Niederschlag	1 : 15 000 } nach dem Entfernen } 1 : 25
XI	,, ,,	1 : 7 000 } des Eiweißes durch } 1 : 5
XII	,, ,,	1 : 10 000 } Kochen mit Essigsäure } 1 : 35
XIII normaler Harn, Morgens nüchtern entnommen	0	1 : 50
XIV Nachm. 4 Uhr nach reichl. Mahlzeit	0	1 : 20
XV Abends 11 Uhr nach einfachem Abendbrot	0	1 : 20

Die Übereinstimmung zwischen Ultrawert und dem Resultate der Kochprobe ist jedenfalls beachtenswert und läßt darauf schließen, daß, wenn auch vielleicht nicht alles, so doch ein großer Teil des Harneiweiß in Form ultramikroskopischer Teilchen im verdünnten Urin enthalten ist.

Bei dieser neuen Methode der Eiweißbestimmung wird man aber noch darauf achten müssen, daß auch andere Bestandteile des Harns, z. B. die sich zuweilen abscheidenden Phosphate, in ähnlicher Form in demselben enthalten sein können[1]).

Much, Römer und Siebert haben ferner die Ultrawerte verschiedener Sera und kolloidaler Lösungen bestimmt, die in Tabelle VII wiedergegeben sind.

---

1) Auf den Einfluß des Mucingehalts haben die Verfasser selbst hingewiesen.

Tabelle VII.

2—4 Teilchen in einem Gesichtsfeld des Ultraaparates wurden gezählt, wenn verdünnt wurde:	? mal	Verhältniszahlen
1. Pferdesera		
Paulserum	100 000	1
Doraserum	80 000	$^4/_5$
Idaserum	60 000	$^3/_5$
altes Tetanusserum. Ballon Ia	350 000	3,5
2. Frisches antitoxisches Pferdeserum	300 000	3
3. 10 proz. Globulinlösung aus Pferdeserum	20 000	$^1/_5$
4. Milchserum	800 000	8
5. 10 proz. Lösung von Wittepepton	2 000	$^1/_{50}$
6. 10 proz. Atmidalbumosen aus Pferdeserum	2 000	$^1/_{50}$
7. Marburger Nährbouillon	250	$^1/_{400}$
8. Harn bei geringer Albuminurie	500	$^1/_{200}$
9. Harn bei starker Albuminurie	20 000	$^1/_5$
10. 10 proz. Gelatinelösung	4 000	$^1/_{25}$
11. 10 proz. Agarlösung	10 000	$^1/_{10}$
12. 10 proz. Lösung von Hausseife	200 000	2
13. 10 proz. Mucinlösung	300 000	3

Von Interesse sind ferner die Versuche über Verdauung von Globulin aus Pferdeserum durch Pepsin und Salzsäure[1]) und von fettfreier Milch (Ultrawert 750 000) durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin. — Eine Reihe bemerkenswerter Versuche wurden mit entfetteter und einer — durch Filtrieren — von Kasein befreiten Milch (Molken oder Laktoserum) angestellt. — Die Molken einer gegen Tuberkulose hochimmunisierten Kuh zeigten bakterizide Eigenschaften gegenüber dem Bakterium coli. Diese Molken wurden der Elektrolyse unterworfen, und hierauf Anoden- und Kathoden- sowie Zwischenmolken getrennt untersucht. Es ergab sich, daß die Anodenmolken sehr gesteigerte, bakterizide und agglutinierende Eigenschaften und einen hohen Ultrawert aufwiesen, während in den Kathodenmolken Ultrateilchen beinahe, bakterizide Eigenschaften aber ganz fehlten, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist[2]).

Tabelle VIII.

	Bakterizide Eigenschaften	agglutinierende Eigenschaften	Ultramikroskopische Untersuchung
Anodenmolken	+++	+++	1 : 4000
Kathodenmolken	0	0	1 : 50
Zwischenmolken	++	++	1 : 3400
Nicht elektrisierte Molken	+—0	+	1 : 200

1) Der Ultrawert sank nach $^1/_2$ stündigem Aufenthalt im Brüteraum von 100 000 auf 100.

2) Die ausgesprochene, keimtötende und agglutinierende Wirkung wurde mit +++, eine weniger vorhandene mit ++, eine ganz geringe mit + und eine fehlende mit 0 bezeichnet.

Einige Bemerkungen. Auf die weiteren Details der Arbeit möchte ich hier nicht eingehen und nur mit Rücksicht auf spätere Arbeiten auf diesem Gebiete zur Methode über die Ermittelung der Ultrawerte zurückkommen. Die Verfasser erhielten durch Feststellung der Ultrawerte unter einander vergleichbare Werte, welche einen ungefähren Anhalt über die relative Zahl der in den Flüssigkeiten enthaltenen[1]) Submikronen gab. Leider fehlen in der gewiß sorgfältig durchgeführten Arbeit diejenigen Angaben, welche erforderlich wären, um einen Rückschluß auf die absolute Teilchenzahl in der Volumeinheit und damit einen Anhalt über die obere Grenze der Teilchen-Größe resp. -Masse zu erhalten, die gewiß allgemeineres Interesse beansprucht und auch einen Vergleich mit den Resultaten anderer Forscher ermöglicht haben würde.

Unter „Gesichtsfeld" ist offenbar nur der direkt erleuchtete Teil des Gesichtsfelds zu verstehen, denn nur in diesem werden die ultramikroskopischen Teilchen sichtbar. Die Dimensionen des erleuchteten Raumes können aber willkürlich gewählt werden und sind verschieden je nach der Abgrenzung des Lichtkegels nach vorn und rückwärts[2]), nach der Breite und nach der Tiefe.

Es würde den Wert aller künftigen Arbeiten auf diesem Gebiete bedeutend erhöhen, wenn die Angaben über die Teilchenzahl bei bestimmter Konzentration (oder auch über den Ultrawert) sich auf ein bestimmtes, vorher ausgemessenes, erleuchtetes Volum der Flüssigkeit beziehen würden. Sehr erleichtert würde diese Aufgabe für den Forscher, wenn Okulare mit einer passenden EHRLICHschen Blende[3]) versehen[4]) in den Handel gebracht würden, durch die von vornherein bei bestimmter Tubuslänge und Verwendung eines bestimmten Objektivs eine Fläche bestimmter Größe aus dem Lichtkegel abgegrenzt werden könnte, z. B. ein Quadrat

---

1) oder vielleicht durch Verdünnung gebildeten.

2) Wählt man das Sehfeld des Okulars zur Begrenzung vorn-rückwärts, was übrigens sehr unvorteilhaft ist, so ändert sich die Länge des sichtbaren Teils des Lichtkegels je nach der Art des verwendeten Okulars.

3) Katalog von C. ZEISS, Mikroskope, 1903, p. 97.

4) Oder einer Blende mit mehreren, verschieden großen Öffnungen derart angebracht, daß die zweite leicht an die Stelle des ersten gebracht werden könnte. Neuerdings hat übrigens H. SIEDENTOPF ein Okular mit Netzteilung eingeführt, welches sich für die Zwecke der Auszählung sehr gut eignet (Beschreibung der Einrichtungen zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen, Anmerkung 3, p. 97). Für die Auszählung von Submikronen, die nahe an der Grenze der Sichtbarkeit stehen, würde ich jedoch die erwähnte Okularblende vorziehen.

oder Rechteck von 100 oder 200 μ^2 etc. Der Experimentator hätte dann nur noch dafür zu sorgen, daß diese Fläche mit Licht voll erfüllt, und daß der Lichtkegel nach der Tiefe hin richtig begrenzt würde. Durch diese Einrichtung würden auch die Fehler bei der Volumbestimmung auf die Fehler bei der Bestimmung der Tiefe reduziert, die nicht erheblich ins Gewicht fallen, weil sie meist kleiner sind als die Fehler bei der Bestimmung der mittleren Teilchenzahl.

Wenn die Forscher, welche den Ultraapparat verwenden, sich der kleinen Mühe unterziehen wollten, die mittlere Teilchenzahl in einem möglichst genau abgegrenzten Volum der Flüssigkeit zu bestimmen, so würden damit nicht nur die Resultate der verschiedenen Experimentatoren untereinander vergleichbar werden, sondern man erhielte auch Anhaltspunkte zur Ermittelung der ungefähren Teilchengröße oder ihrer oberen Grenze, deren Kenntnis für die weitere Erforschung der Kolloide von größter Wichtigkeit ist.

Ich halte es ferner für gefährlich, soweit zu verdünnen, daß nur 3—4 Teilchen im ganzen Gesichtsfeld enthalten sind, weil dann die zufälligen Staubteilchen des Verdünnungswassers mitgezählt werden. Es ist viel vorteilhafter, nur soweit zu verdünnen, daß etwa 1—6 Teilchen in einem kleinen, bestimmt abgegrenzten Volum (von etwa 400—1000 μ^3) vorhanden sind. (Vergl. das über Größenbestimmung Gesagte.) Zur Verdünnung dürfen natürlich nur solche Flüssigkeiten gewählt werden, welche an sich nicht fällend auf den kolloidal gelösten Körper wirken.

Untersuchungen von MICHAELIS. Aus einer kürzlich erschienenen, vorläufigen Mitteilung von LEONOR MICHAELIS[1]) sei das Folgende entnommen. MICHAELIS teilt die Farbstofflösungen nach ihrem Verhalten im Ultraapparate ein in:

„1. Die optisch total auflösbaren. Ihre wäßrigen Lösungen lassen selbst bei stärkster Verdünnung ultramikroskopisch zahllose Körnchen erkennen. Hierhin gehören: 1. die wäßrigen Lösungen vieler hochmolekularer Sulfosäurefarbstoffe, wie Indulin, Violettschwarz, Anilinblau; 2. gewisse Pseudolösungen, deren Suspensionsnatur auch ohne Ultramikroskop wahrscheinlich, wenn auch nicht nachweisbar ist, z. B.: a) manche Farbstoffe, deren wässerige Lösung zwar nicht an sich zu dieser Klasse gehört, zeigen die optischen Erscheinungen der totalen körnigen Auflösbarkeit, wenn

1) Deutsche medizin. Wochenschrift 1904, No. 42 und Virchows Archiv 1905, Bd. CLXXIX, p. 195—208.

sie, selbst in größter Verdünnung, in Anilinwasser gelöst sind (Fuchsin); b) eine dünne Lösung von Scharlach in Alkohol, welche mit fünf bis sechs Teilen Wasser verdünnt wird. Dabei fällt der an sich in Wasser nicht lösliche Farbstoff nicht aus, sondern bleibt in ultramikroskopischer Suspension; c) eine dünne Lösung von Fuchsin in heißer, gesättigter ClNa-Lösung wird beim Abkühlen im durchfallenden Licht violett bis blau, ohne einen Niederschlag zu geben. Diese Lösung ist optisch total auflösbar. Nach 24 Stunden flockt gewöhnlich der Farbstoff aus.

„2. Die partiell auflösbaren. Sie zeigen zwar auch Körnchen im Ultramikroskop, aber in reichlicherer Menge erst von einer gewissen Konzentration an. Der Farbstoff ist in der Lösung in zwei Phasen enthalten, welche in einem Gleichgewichtszustand miteinander stehen: erstens einer Lösung, von der das Ultramikroskop nichts zeigt, zweitens in optisch auflösbarer Form. Hierher gehören die wäßrigen Lösungen von Fuchsin, Methylviolett und andere.

„3. Die völlig unauflösbaren, aber fluoreszierenden Farbstoffe. Sie zeigen eine optische Inhomogenität, welche makroskopisch als Fluoreszenz zu erkennen ist. Diese Inhomogenität ist aber selbst ultramikroskopisch mit den heutigen Mitteln auf keine Weise körnig auflösbar. Dahin gehören die wäßrigen Lösungen von Fluoreszeïn (schon von SIEDENTOPF und ZSIGMONDY beobachtet), Eosin, Toluidinblau, Nilblau, Methylenblau.“

Die von MICHAELIS beobachtete Fluoreszenz bei Methylenblau kann ich von früheren Beobachtungen her bestätigen.

Der zweiten zitierten Abhandlung von MICHAELIS entnehme ich noch die folgenden Beobachtungen:

Zu den optisch total auflösbaren Farbstofflösungen gehört auch die des Bayrischblau. Selbst bei sehr weitgehender Verdünnung sind in diesen Lösungen zahllose Teilchen wahrzunehmen. Obgleich diese Farbstoffe Sulfosäuren sind, und man vermuten könnte, daß sie als Elektrolyte in Ionen dissoziiert in Lösung gehen, erweisen sich ihre wässrigen Lösungen doch als Hydrosole.

Zu der zweiten Klasse gehören neben den erwähnten Lösungen von Fuchsin und Methylviolett noch die Lösungen von Neutralrot, Capriblau, Pikrinsäure. MICHAELIS ist der Ansicht, daß die in ihnen sichtbaren Körnchen nicht von einer Verunreinigung herrühren, sondern einen integrierenden Bestandteil der Lösung ausmachen. Er begründet diese Ansicht damit, daß die mikroskopisch sichtbaren Teilchen doch zu reichlich und zu regelmäßig in der

Flüssigkeit anzutreffen sind, als daß man sie für eine Verunreinigung ansehen könnte[1]).

Es ist bekannt, daß die sauren Farbstoffe im allgemeinen eine geringe Affinität zu den Zellkernen haben. Eine Ausnahme hiervon machen die optisch total auflösbaren. Diese Farbstoffe lassen sich als Kernfarbstoffe verwenden und haben außerdem die Eigentümlichkeit, diffus zu färben. Es besteht nach MICHAELIS eine Regel, nach welcher jene Farbstoffe, welche in wässriger Lösung die Neigung haben, in körniger Form aufzutreten, gerade diejenigen sind, welche am leichtesten, und in am wenigsten spezifischer Weise von allen möglichen organischen Substraten adsorbiert werden.

MICHAELIS weist ferner darauf hin, daß die Körnchen in Eiweißlösungen nicht die Gesamtmenge des Eiweiß darstellen, sondern nur einen Teil desselben, ferner, daß man eine verschiedene

---

1) Diese Anschauung findet eine Stütze in den Beobachtungen, die an Lösungen von Glykogen, von Benzopurpurin und an anderen gemacht wurden. Die Lösungen von Benzopurpurin zeigten z. B. bei Sonnenlicht einmal einen in massenhaft bläulichgrüne Teilchen auflösbaren Lichtkegel, ein andermal einen ebenso gefärbten Kegel, der von Amikronen herrührte. Eine frisch bereitete Lösung dieses Farbstoffs erschien getrübt von größeren Teilchen. — In einer verdünnten Lösung von Fuchsin, welche lange gestanden hatte, konnte ich nur sehr wenig Teilchen beobachten und hielt darum die von anderen Forschern beobachteten Teilchen für Verunreinigungen. — Glykogenlösungen zeigen im Ultraapparat anfangs mehr Ultramikronen als nach längerem Stehen (RAEHLMANN, GATIN-GRUŽEWSKA und BILTZ). Ähnliches würde bei Hämoglobinlösungen von J. LEMANISSIER beobachtet (L'étude des corps ultra-microscopiques, Paris 1905, JULES ROUSSET [eben erschienen]). Die Hämoglobinlösung (1 : 1000) zeigte anfangs eine große Zahl von Submikronen, nach 48 Stunden aber beinahe gar keine Teilchen mehr. Nach LEMANISSIER ist dieser Wechsel der Erscheinungen nicht auf eine chemische Umwandlung des Hämoglobins zurückzuführen.

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß bei vielen Stoffen der Auflösungsvorgang ein kombinierter ist und daß neben einer kristalloiden gleichzeitig eine kolloidale Lösung entsteht, die ihrerseits entweder aus Amikronen oder aus Submikronen bestehen kann. Daraus würde sich ungezwungen erklären, daß Molekulargewichtsbestimmungen an wässrigen Lösungen von Fuchsin, Methylviolett etc. nach KRAFFT, (Ber. d. D. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1612, 1899) zu einem höheren Molekulargewicht führen wie diejenigen an Lösungen derselben Stoffe in Alkohol. Bei diesen Stoffen würde das Verschwinden der Ultramikronen vielleicht auf einen allmählichen Übergang der kolloidalen in eine kristalloide Lösung zurückzuführen sein. Bei anderen, wie Benzopurpurin etc. scheint es sich um eine Aufsplitterung von Submikronen in Amikronen zu handeln im Sinne der DONNANschen Ausführungen (Kap. XX). — Es giebt, wie man sieht, noch zahlreiche offene Fragen, auch bezüglich der wässrigen Lösungen vieler Kristalloide, die mit Hilfe der Ultramikroskopie unter gleichzeitiger Anwendung physikalisch-chemischer Methoden sich werden entscheiden lassen. (Anm. während des Drucks.)

Anzahl von Teilchen erhält, je nachdem man Wasser oder physiologische Kochsalzlösung zur Verdünnung anwendet. Die Unlöslichkeit der Globuline in reinem Wasser ist ja allgemein bekannt, ebenso die leichte, teilweise Koagulierbarkeit der Eiweißlösungen bei mechanischen Erschütterungen.

Daß die koagulierten Teilchen, bevor sie zu größeren zusammentreten, zunächst als submikroskopische in Erscheinung treten, ist umso näherliegend, als Albumine, Globuline etc. vorzügliche Schutzkolloide sind[1]), die der Bildung von sichtbaren Niederschlägen entgegenwirken. Diese Umstände mahnen zur Vorsicht bei der Beurteilung ultramikroskopischer Befunde und haben mich, vereint mit der schon vor drei Jahren gemachten Beobachtung, daß kristallisiertes Albumin abgesehen von einigen suspendierten Staubteilchen und einem von Amikronen herrührenden Lichtkegel nichts wahrnehmen läßt, davon abgehalten, Eiweißlösungen, bei denen leicht Komplikationen eintreten können, in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen, ehe die wissenschaftlichen Grundlagen der Untersuchungsmethode festgestellt waren. Dies soll jedoch keineswegs von weiteren Untersuchungen abhalten. Die Untersuchungen von RAEHLMANN, MUCH, RÖMER, SIEBERT und MICHAELIS haben dargetan, daß Submikronen häufiger und in größeren Massen anzutreffen sind, als man vorher vermuten konnte, und sie dürften im Lebensprozeß, der an Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Lösungen und Hydrogelen gebunden ist, eine wichtige Rolle spielen.

Untersuchungen von W. BILTZ. Ein Beispiel dafür, wie durch sorgfältige, ultramikroskopische Untersuchung auch ein Urteil über Lösungen, deren Teilchen im amikroskopischen Gebiete liegen, gewonnen werden kann, liefert eine von W. BILTZ gemeinschaftlich mit W. GAHL ausgeführte Arbeit, über welche BILTZ berichtet[2]). Es werden zunächst einige Vorsichtsmaßregeln bei der Herstellung und Behandlung von destilliertem Wasser, welches zur Lösung und Verdünnung dient, mitgeteilt. Die beiden Forscher erhielten mit gewöhnlichem, destilliertem Wasser ungünstige Resultate, z. B. 1,6 Teilchen in ca. 0,00 004 mm³. Durch Kombination des SPRINGschen Fällungsverfahrens mit sorgfältiger Destillation gelang es aber, fast optisch leeres Wasser zu erhalten. Ebenso wurde bei

1) Vergl. SCHULZ und ZSIGMONDY, Anm. 1, p. 68.

2) Göttinger Nachrichten, math.-phys. Klasse, 1904, H. 4. Mitgeteilt von W. BILTZ.

vorsichtiger Filtration durch PUKALLsche Filter Wasser, welches für die meisten Zwecke tauglich war, erhalten.

Daß Berühren der Flüssigkeiten mit eingeschliffenen Glasstopfen sowie Filtrieren durch Faltenfilter das Wasser für Zwecke der Ultramikroskopie unbrauchbar machen kann, muß ich vollinhaltlich bestätigen. Dagegen habe ich mit Gummischläuchen keine schlechte Erfahrung gemacht, sofern diese durch stete Berührung mit Wasser, das man zuweilen durchfließen lassen muß, gereinigt werden[1]). Als Verschlüsse der Flaschen, welche Lösungen, zur ultramikroskopischen Untersuchung bestimmt, enthalten, empfiehlt BILTZ Korkpfropfen, die mit Staniol umwickelt sind.

Den eigentlichen Gegenstand der Untersuchung bildeten zwei Reaktionen, bei denen aus einer ursprünglich homogenen Lösung feste Körper ausgeschieden werden, die Zerlegung der Thioschwefelsäure und die Bildung von Selen aus Selendioxyd und schwefliger Säure. Es handelt sich zunächst um weitere Aufklärung der von LANDOLT, FOUSSEREAU, HOLLEMANN, v. OETTINGEN u. A. untersuchten Verzögerungserscheinungen bei der Einwirkung von Säure auf Thiosulfat. Bekanntlich tritt, wenn Thiosulfatlösungen angesäuert werden, erst nach einiger Zeit Trübung der Flüssigkeit ein. FOUSSEREAU hatte gezeigt, daß die Zerlegung der Säure im Moment ihrer Entstehung beginnt, und die Verzögerung der sichtbaren Reaktion einer verzögerten Abscheidung des Schwefels zuzuschreiben sei.

Man konnte nun annehmen, daß der Schwefel in kristalloid gelöstem Zustand, oder daß er kolloidal gelöst vorliege, in welchem Falle die kolloidale Lösung mit wachsender Schwefelbildung allmählich in eine deutliche Suspension übergehen müßte. Nach der ersten von OSTWALD vertretenen Annahme handelt es sich um eine Übersättigungserscheinung, welche innerhalb kurzer Zeit ausgelöst wird; nach der zweiten um die Bildung einer zunächst mikroskopisch nicht wahrnehmbaren kolloidalen Lösung, deren Partikel mit der Zeit in das Gebiet der mit bloßem Auge erkennbaren Größe gelangen. Im ersteren Falle müßte der Vorgang kontinuierlich im letzteren diskontinuierlich sein.

---

1) Vergl. p. 88. Ich habe bei Sonnenlicht viel mit Flüssigkeiten gearbeitet, die fast nur amikroskopische Teilchen enthielten, und wurde nur einigemal durch die schlechte Beschaffenheit des Wassers gestört. Der Grund, warum für meine Untersuchungen nur in Ausnahmefällen besonders gereinigtes Wasser erforderlich war, ist darin zu suchen, daß ich mich zur Untersuchung meiner Flüssigkeiten meist eines 50 bis 100 mal kleineren Raumes bediente, wie BILTZ und GAHL.

Biltz und Gahl konnten nun mit Hilfe des Ultraapparates die Diskontinuität des Vorganges mit Sicherheit nachweisen. Das mikroskopische Bild der Mischung blieb zunächst mehrere Minuten unverändert, dann trat schnell zunehmend Trübung unter Bildung von Submikronen ein.

Die ultramikroskopische Untersuchung der zuzweit erwähnten Reaktion gab ein Beispiel dafür, wie weit makroskopische Beobachtungen von den ultramikroskopischen abweichen: Während bei der Einwirkung von schwefliger auf selenige Säure makroskopisch erst nach ca. 30 Minuten eine Trübung erkannt werden konnte, wurde bei der ultramikroskopischen Untersuchung bereits nach 2 Minuten 20 Sekunden eine Ausscheidung von Submikronen wahrgenommen, die sich innerhalb der nächsten Sekunden bedeutend verstärkte. — Auch hier deutet die Diskontinuität des Vorgangs darauf hin, daß zunächst eine kristalloide, übersättigte Lösung von Selen gebildet wird, deren Übersättigung unter Bildung von Submikronen ausgelöst wird.

Eine interessante Arbeit[1]) von Mme Z. Gatin-Gružewska und W. Biltz betrifft die Prüfung der weiter oben angeführten Beobachtung Raehlmanns, daß Glykogenlösungen von ultramikroskopischen Teilchen durchsetzt sind. Es wurde ein besonders reines Präparat von Z. Gatin-Gružewska in Pflügers Laboratorium hergestellt, unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln in destilliertem Wasser aufgelöst, welches nach der Methode von Biltz gereinigt worden war, und die Lösung im Ultraapparat untersucht. Die Resultate Raehlmanns konnten auch bei Anwendung dieses Präparates bestatigt werden, da die 0,07 prozentige Lösung von Glykogen zahlreiche, weiße, äußerst kleine Teilchen in oscillatorischer Bewegung erkennen ließ. Auch in der 0,007 prozentigen Lösung wurde ein deutlicher Lichtkegel neben Submikronen wahrgenommen. Bei einer Konzentration von 1:300 000 waren im Gegensatze zu Raehlmanns Beobachtung nur mehr 1—2 Teilchen im ganzen Gesichtsfelde zu sehen, der Lichtkegel war äußerst schwach aber doch zu erkennen.

Wurde an Stelle von reinem Wasser Alkohol wechselnder Konzentration zur Verdünnung verwendet, so zeigten sich (bei Endkonzentration von 0,007 Proz. Glykogen) umsomehr Teilchen, je konzentrierter der Alkohol genommen wurde.

---

1) Archiv für die ges. Physiologie, 1904, Bd. CV, p. 115—120.

Durch diese Versuche ist der Beweis erbracht, daß die wässerige Lösung von Glykogen neben den leicht erkennbaren Submikronen auch Amikronen enthält, die, dem Auge zunächst nur als homogener Lichtkegel in ihrer Gesamtheit erkennbar, durch den fällend wirkenden Alkohol zu Submikronen zusammengeballt werden. Die Ausfällung des gelösten Glykogens ist nicht diskontinuierlich, sondern schreitet mit der Konzentration des Fällungsmittels kontinuierlich fort.

XX. Über die Bildung von Hydrosol und Hydrogel.

1. Solbildung.

Man wird vergebens versuchen, einen festen, praktisch unlöslichen Körper durch Pulverisieren und Aufschlämmen in ein Hydrosol zu verwandeln. Es werden auf diese Art immer nur Suspensionen des betreffenden Körpers erhalten. Um ein Hydrosol zu erhalten, ist etwas anderes erforderlich.

Der mechanischen Zerkleinerung ist durch die Kohäsion sehr bald eine Grenze gesetzt, die nicht überschritten werden kann. Es wäre von Interesse, diese Grenze für verschiedene Körper festzustellen; sie wird verschieden sein von Körper zu Körper und dürfte selbst bei leicht zerreiblichen, spröden Körpern nicht viel tiefer liegen als bei $^1/_4$ μ Durchmesser. Die Schwierigkeiten, Metalle in feine Pulver zu verwandeln, sind ja allgemein bekannt; besondere Kunstgriffe sind dafür erforderlich. Aber die Teilchen solcher Pulver sind noch sehr grob und lassen sich nicht vergleichen mit den Hypomikronen in Metallhydrosolen.

Es gibt mehrere Wege, um zum Hydrosol zu gelangen, a) durch selbständige Zerteilung eines wasserlöslichen Kolloids in Wasser; b) vom echten Hydrogel ausgehend, durch Peptisation; c) in einigen Fällen durch elektrische Zerstäubung von Metallen (nach Bredigs Verfahren); und endlich d) von Kristalloiden ausgehend, auf dem Wege, der zunächst zur feinsten Zerteilung führt, durch Bildung eines (als Kristalloid) praktisch unlöslichen Körpers innerhalb einer Flüssigkeit durch chemische Reaktion und durch Temperaturänderung.

a) Auflösung reversibler Kolloide. Man kann also ausgehen von der festen Form eines reversiblen Kolloids (festes

Hydrosol oder auch unechtes Hydrogel), welchem die Fähigkeit zukommt, sich selbständig in Wasser zu zerteilen. Über diesen Zerteilungsvorgang hat DONNAN[1]) vor einiger Zeit interessante theoretische Betrachtungen angestellt.

DONNAN zeigt unter Anwendung der Fundamentalbegriffe der Kapillaritätstheorie auf den Vorgang der kolloidalen Auflösung, daß die Wechselwirkung von Kohäsionskräften und den molekularen Anziehungskräften zwischen Kolloid und Flüssigkeit unter gewissen Voraussetzungen zu einer selbständigen Zerteilung der Materie führen kann, die ein Ende findet, noch bevor die molekularen Dimensionen erreicht sind[2]). Es ist sehr bemerkenswert, daß ein solcher Vorgang ohne eigentliche Lösungstension möglich ist, daß er ohne die Mitwirkung elektrolytischer Dissoziation erfolgen und erklärt werden kann auf Grund der Kapillaritätstheorie, und daß er zu Flüssigkeiten führt, die naturgemäß keinen merklichen osmotischen Druck besitzen.

b) Peptisation und Pektisation. Wenn man von echten Hydrogelen[3]) ausgeht, welche ja eine außerordentlich feine Zerteilung schon vorgebildet enthalten, läßt sich durch einfaches Zerreiben mit Wasser ein Hydrosol ebensowenig herstellen wie durch Zerreiben eines unlöslichen Pulvers. Es ist, um eine kolloidale Lösung daraus zu gewinnen, notwendig, eine meist geringe Menge peptisierender Substanz zuzusetzen, die nicht gerade chemisch auf das Hydrosol oder dessen Hauptbestandteile einzuwirken braucht. Dann verflüssigt sich das Hydrogel, und das entstandene Hydrosol kann beliebig weit verdünnt werden. Hier zeigt sich bei vielen Körpern ein Unterschied zwischen dem echten Hydrogel[4]) und der wasserfreien Substanz; die letztere bleibt intakt und gibt unter

1) DONNAN, Zeitschr. f. phys. Chem. 1901, Bd. XXXVII, p. 735; ferner 1903, Bd. XLVI, p. 197.

2) Nur nebenbei sei bemerkt, daß der Zerteilungsvorgang auch dann bei mittlerer Teilchengröße ein Ende erreichen kann, wenn die Hauptmasse des reversiblen Kolloids aus unzerteilbaren Submikronen besteht, welche durch Spuren von Schutzkolloiden an der Vereinigung zu einem untrennbaren Ganzen verhindert sind wie bei LEAs kolloidalem Silber und beim kolloidalen Indigo.

3) Unter echtem Hydrogel soll eine Gallerte, welche sich nicht selbständig in reinem Wasser zerteilt, verstanden werden; unter unechtem Hydrogel oder „festem Hydrosol" (vergl. LOTTERMOSER) ein wasserlösliches Kolloid in festem oder halbfestem Zustande.

4) Unechte Hydrogele, wie Albumin, Dextrin, Gummiarabikum etc. verflüssigen sich in Wasser ohne Zusatz fremder Substanzen.

der gleichen Einwirkung keine kolloidale Lösung[1]). Als Beispiel sei hier angeführt die Zinnsäure. Aus Zinnchlorür erhält man durch Verdünnen und sehr sorgfältiges Auswaschen ein (zuweilen chlorfreies) Hydrogel. Das Gel der Zinnsäure ist, wie VAN BEMMELEN gezeigt hat, nicht Zinnsäurehydrat, wie man früher wohl annahm, sondern eine Absorptionsverbindung SnO_2 mit H_2O. Ein Tropfen Ammoniak vermag große Mengen des Gels zu verflüssigen[2]), aber die Fähigkeit, verflüssigt zu werden, büßt die Zinnsäure vollkommen ein, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Aus dem Hydrosol der Zinnsäure kann das Gel durch minimale Mengen von Säuren wieder ausgefällt werden. Die beiden Vorgänge, Auflösung der Zinnsäure durch Alkali und Fällung durch Säuren, erinnern so auffallend an chemische Reaktionen, daß es das nächstliegende wäre, hier an eine einfache Salzbildung zu denken, und das Hydrosol der Zinnsäure als die Lösung eines leichtlöslichen Salzes der praktisch unlöslichen Zinnsäure anzusehen. Einen ähnlichen Standpunkt hat JORDIS neuerdings vertreten[3]).

JORDIS sieht alle Kolloide als amphotere Stoffe an, die sowohl als Basis wie als Säure Salze bilden, d. h. den Kationen und Anionen analog reagieren können. Es lassen sich aber dieselben Erscheinungen auch erklären unter einem anderen Gesichtspunkt, der hier nur angedeutet werden kann[4]): Wird das Gel der Zinnsäure mit ein wenig konzentriertem Alkali behandelt, so wird ein Teil des Alkali von dem Hydrogel durch Absorption[5]) aufgenommen;

---

1) Daher die Vorschrift der analytischen Chemie. bei der Bestimmung der Kieselsäure bis zur staubigen Trockne einzudampfen.

2) ZSIGMONDY, Liebigs Ann., 1898, Bd. CCCI, p. 370.

3) JORDIS, Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. X, p. 517 und Ber. d. phys.-med. Soc., Erlangen 1904.

4) Ich teile diese Betrachtungen nur deshalb mit, weil ich mich derselben (bereits vor mehreren Jahren) mit Vorteil bedient habe, um einen Überblick über die Reaktionen des CASSIUSschen Purpurs und anderer Kolloide zu erhalten, und weil ihre Mitteilung Anderen vielleicht nützlich sein kann. Ganz ähnliche Annahmen sind übrigens auch zur Erklärung der Peptisation und Pektisation von BREDIG (Anorgan. Fermente l. c., 1901, p. 16) und von SWIGEL POSTERNAK gemacht worden (Ann. Inst. Pasteur, 1901, Bd. XV, p. 05, 169, 251, 650).

5) Oder Adsorption, vergl. VAN BEMMELEN (Kap. III). (Daß die Absorption oder Adsorption noch etwas „Geheimnisvolles“ enthält, ebenso wie die Wirkungen der Schwerkraft, der chemischen Affinität und jeder anderen Kraft kann nicht bezweifelt werden; wir schließen aber auf ihr Vorhandensein aus einer Unzahl von Erscheinungen, welche weder aus der chemischen Affinität erklärt, noch auf Wirkungen anderer bekannter Energiearten, wie Elektrizität, Magnetismus etc. zurückgeführt werden können.

dabei kann natürlich auch etwas Stannat, z. B. K_2SnO_3 gebildet werden. Die Auflösung des Gels unter Solbildung erfolgt beim Verdünnen mit Wasser. Beim Verdünnen wird das absorbierte Alkali (oder das etwa gebildete Stannat) gerade so, wie wenn es in Wasser gelöst wäre, der elektrolytischen Dissoziation unterliegen (die bekanntlich beim Verdünnen immer zunimmt). Wir brauchen nur anzunehmen, daß bei dieser Dissoziation das Anion an den Amikronen oder Submikronen, aus welchen das Gel der Zinnsäure zusammengesetzt ist, adsorbiert bleibt, um sowohl den Vorgang der kolloidalen Auflösung zu verstehen wie auch das Verhalten bei der Elektrolyse und gegen Reagentien. Das adsorbierte Anion OH' oder SnO_3'' etc. erteilt den Zinnsäureteilchen die aus den elektrischen Überführungsversuchen zu erkennende, negative Ladung, welche sowohl die Trennung der Amikronen voneinander, wie ihre Verteilung in der Flüssigkeit bewirkt. Der ganze Komplex (Zinnsäureteilchen mit dem daran festgehaltenen Anion) verhält sich bei der Elektrolyse ganz ähnlich wie das komplexe Anion des Alkalisalzes einer sehr schwachen Säure; es scheidet sich an der Anode ab, vermag aber nicht die Pergamentmembranen zu durchdringen, im Gegensatz zu echten komplexen Ionen. Auch die Reaktionen der kolloidalen Zinnsäure sind ganz ähnlich denjenigen des Salzes einer schwachen Säure. Während das Verhalten der kolloidalen Zinnsäure nun auch z. T. unter der Annahme einer Salzbildung im Sinne von JORDIS sich erklären läßt, kommt man bei manchen anderen Kolloiden mit dieser Ansicht nicht durch, z. B. beim CASSIUSschen Purpur. Dieser verhält sich ganz ebenso wie die Zinnsäure und man müßte, um sein Verhalten unter Annahme einer Salzbildung zu erklären, zu der Annahme von BERZELIUS zurückgreifen, daß der Purpur eine chemische Verbindung sei; diese Annahme ist aber widerlegt (vergl. Kap. III, p. 56). Oder man müßte die ebenfalls unrichtige Annahme machen, daß die metallischen Goldteilchen selbst die Anionen eines komplexen Salzes sind, oder Bestandteile desselben (ähnlich wie das Platin in den Salzen der Platichlorwasserstoffsäure, oder das Eisen im Ferrocyankalium). Dieser Annahme widerspricht aber alles, was wir darüber wissen: die metallische Natur der Einzelteilchen,

---

Hierher gehört z. B. die von SAUSSURE 1814 eingehender untersuchte Verdichtung von Gasen auf Kohle. Eine Zusammenstellung und kritische Besprechung der Literatur über diesen Gegenstand findet sich in OSTWALDs Lehrbuch d. allgem. Chemie, II, Aufl., I, p. 1084.) Vergl. auch E. DU BOIS-REYMOND, Vorlesungen über die Physik des Stoffwechsels.

ihre Unfähigkeit, bei der Elektrolyse Pergament zu durchdringen, und endlich die Tatsache, daß sehr große, submikroskopische Goldteilchen, die aus Millionen von Atomen zusammengesetzt sind, sich bei der Elektrolyse ebenso verhalten wie die kleinsten.

Um nur ein ganz vorläufiges Bild zu geben, wie man sich diese Verhältnisse vorstellen kann, seien hier einige Zeichen eingeführt.

Ein ultramikroskopisches Teilchen von Zinnsäure sei mit $\boxed{\mathrm{SnO_2}}$ bezeichnet, ein ultramikroskopisches Goldteilchen mit $\boxed{\mathrm{Au}}$. In der kolloidalen Lösung denke ich mir dieselben vereinigt mit Hydroxyl oder mit anderen Anionen, z. B.

$$\overset{\mathrm{OH'}}{\boxed{\mathrm{SnO_2}}} \qquad \overset{\mathrm{SnO_3''}}{\boxed{\mathrm{SnO_2}}} \qquad \mathrm{OH'}\underset{\mathrm{OH'}}{\overset{\mathrm{OH'}}{\boxed{\mathrm{SnO_2}}}}\mathrm{OH'},$$

wodurch sie ihre elektrische Ladung erhalten. Im CASSIUSschen Purpur bleibt Gold stets bei der Zinnsäure, solange der Kolloidzustand bestehen bleibt. Diese Vereinigung (durch „Adhäsion" [GAY-LUSSAC], „Adsorption" oder „Zustandsaffinität"[1]) kann etwa durch

$$\boxed{\mathrm{SnO_2}}\boxed{\mathrm{Au}} \qquad \boxed{\mathrm{SnO_2}}\boxed{\mathrm{Au}}\boxed{\mathrm{SnO_2}}$$

zum Ausdruck gebracht werden[2]. Auch diese Teilchen sind negativ geladen, geradeso wie die der Zinnsäure; ihre Ladung kann in ähnlicher Weise bildlich angedeutet werden wie bei dieser, z. B.

$$\underset{\mathrm{OH'}}{\overset{\mathrm{OH'}}{\boxed{\mathrm{Au}}\boxed{\mathrm{SnO_2}}}} \text{ etc.}$$

Mit derartigen Zeichen läßt sich nun geradeso operieren wie mit chemischen Formeln. Im Gegensatz zu den inhaltreichen chemischen Formeln, durch die u. a. eine bestimmte Gewichtsmenge zum Ausdruck gebracht wird, ist aber mit $\boxed{}$ angedeutet, daß es sich hier um einen größeren Komplex handelt, um ein amikroskopisches Teilchen, das ebensogut nur wenige wie auch einige hundert

---

1) Dieser Ausdruck wurde von W. BILTZ vorgeschlagen. (Ber. der Deutschen chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1112, 1904.)

2) Bei der Elektrolyse scheidet sich der Purpur als homogen erscheinende rote Masse an der Anode ab, man bemerkt keine Trennung von Gold und Zinnsäure, die wohl eintreten würde, wenn die beiden Bestandteile nicht miteinander vereinigt wären (anderenfalls wäre anzunehmen, daß Gold oder Zinnsäure eines dem anderen vorauseilen würde je nach der Größe der elektrischen Ladung und der Reibungswiderstände in der Flüssigkeit). Wohl aber tritt bei Überschuß von SnO_2 zuweilen eine Trennung in rot gefärbten Purpur und farblose Zinnsäure ein.

Moleküle enthalten kann, oder um ein submikroskopisches, in welchem sowohl Tausende als auch Millionen von Molekülen enthalten sein können[1]). Keineswegs soll aber durch diese Zeichen irgend eine Vorstellung über die Gestalt der Amikronen oder die Art ihrer Raumerfüllung gegeben werden.

Die Metazinnsäure und ebenso der daraus gewonnene Purpur lösen sich nicht in konzentrierter Salzsäure. Wohl aber tritt Lösung ein beim Verdünnen. Ganz analog der Peptisation durch Alkalien kann man hier eine Absorption von HCl durch das Gel der Metazinnsäure annehmen (eventuell auch Bildung von etwas Zinnchlorid oder Oxychlorid, das zunächst absorbiert bleibt). Bei der Verdünnung tritt abermals Dissoziation ein, wobei das nunmehr in größerer Konzentration vorhandene Wasserstoffion (oder vielleicht das Kation eines aus Zinnoxyd und Salzsäure gebildeten Salzes) an den Amikronen adsorbiert bleibt und ihnen die positive Ladung erteilt.

Mit Hilfe dieser Zeichen kann man die wichtigsten Reaktionen der Zinnsäure und des CASSIUSschen Purpurs in anschaulicher Weise bildlich darstellen, sowie viele andere Kolloidreaktionen. Doch soll das hier nur angedeutet werden; ich möchte aber gleich hier erwähnen, daß meine Auffassung die HARDYsche Lehre vom isoelektrischen Punkt zur Grundlage hat, nach welcher die Stabilität der irreversiblen Hydrosole auf ihren elektrischen Ladungen beruht[2]), während sie dann, wenn ihnen die Potentialdifferenz gegen das Medium genommen wird, instabil sind und koagulieren. Nun hat BILLITZER[3]) aber gezeigt, daß einige Hydrosole gerade im isoelektrischen Punkte besonders stabil sind, und darauf eine neue Auffassung der Koagulation aufgebaut, nach welcher die Ionen, welche die Fällung des Kolloids bewirken, als Kondensationskerne wirken. Bei der Bedeutung, welche den Ausführungen BILLITZERs zukommt, muß ich später ausführlich auf dieselben zurückkommen,

1) Es sprechen Gründe dafür, daß in diesem Falle zahlreiche Anionen mit einem submikroskopischen Teilchen durch Adsorption vereinigt sind, und sie gleichen dann nach dem treffenden Vergleich von BILLITZER mehr einer Elektrode als einem Ion. Im Gegensatz zu BILLITZER möchte ich es aber für wahrscheinlich halten, daß jedes einzelne submikroskopische Teilchen eine Ladung enthält, die derjenigen eines Ions gleichkommt, oder sie übertrifft.

2) Andere Ursachen, welche die Stabilität erhöhen, sind p. 139 angeführt. Reine Metallhydrosole bilden übrigens eine Gruppe für sich, die gesonderte Betrachtung erfordert. (Vergl. Kap. XX, 2.)

3) BILLITZER, Sitzungsber. der K. Akad. d. Wiss. Wien; M. n. Kl., CXI, IIa, Nov. 1902; Zeitschr. f. physikal. Chemie 1903, Bd. XLV, p. 107; ibid., 1905, Bd. LI, p. 129—166.

sowie auf diejenigen Punkte, in welchen ich mit ihm nicht übereinstimme.

Welche speziellen Vorstellungen man sich aber auch immer von den Vorgängen der Peptisation und Koagulation machen mag, so ist doch die von Bredig und auch von Billitzer u. A. vertretene Annahme, daß die Teilchen in den Hydrogelen dieselben sind wie in den Hydrosolen und ihre elektrische Ladung einer Aufnahme von Ionen aus der umgebenden Flüssigkeit (oder einer Abgabe an dieselbe) verdanken, einer allgemeineren Anwendung auf die erwähnten Vorgänge fähig, als die Annahme der Bildung von hypothetischen chemischen Verbindungen, deren Existenz in einigen Fällen nicht erwiesen ist, in anderen aber auf Grund der Tatsachen bestritten werden muß.

Zu den Ausführungen dieses Abschnittes ist noch hinzuzufügen, daß gerade die Vorgänge der Pektisation und Peptisation sowie die der Ausfällung reversibler Kolloide durch NH_4Cl etc. bei jedem einzelnen Kolloid eine so große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen und so viel Individuelles aufweisen, daß eine vollständige Aufklärung jener Vorgänge wohl erst in Zukunft zu erwarten ist. Ich erinnere hier nur an das Verhalten der kolloidalen Kieselsäure, mit deren näheren Studium Jordis[1]) beschäftigt ist, sowie an das der Globuline und Albumine.

c) Die Bedingungen, unter denen durch elektrische Zerstäubung Metallhydrosole entstehen, sind von Bredig[2]) ausführlich behandelt worden.

d) Herstellung von kolloidalen Lösungen durch Bildung eines als Kristalloid praktisch unlöslichen Körpers innerhalb einer Flüssigkeit auf chemischem Wege oder durch Temperaturerniedrigung. — Man wird im allgemeinen annehmen dürfen, daß den meisten Körpern die Fähigkeit zukommt, Kristalle zu bilden. Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß die Kolloide, selbst wenn sie Gallerten bilden, zuweilen aus submikroskopischen oder amikroskopischen Kriställchen zusammengesetzt sein können. Solche Kriställchen mit ihren Wasserhüllen müssen ein ganz anderes Verhalten zeigen wie die gewöhnlichen mikroskopischen Kristalle (s. weiter unten). Je größer die kristalloide Löslichkeit eines Körpers ist, umso größer werden gewöhn-

---

1) Jordis, loc. cit. und Zeitschr. anorg. Chem., Bd. XLIV, p. 200—208.

2) Anorg. Fermente, loc. cit.

lich die aus seiner übersättigten Lösung anschießenden Kristalle[1]). Sehr schwerlösliche Körper wie Bariumsulfat oder Chlorsilber geben Niederschläge, deren kristallinische Beschaffenheit kaum mehr zu erkennen ist. Dennoch ist ihre Löslichkeit zu groß, als daß man aus diesen Körpern haltbare kolloidale Lösungen herstellen könnte (vergl. Kap. XVIII, p. 150).

Um zu haltbaren, irreversiblen kolloidalen Lösungen durch chemische Umsetzung zu gelangen, ist es erforderlich, von Körpern auszugehen, die als Kristalloide so gut wie unlöslich sind. Erst dann werden die eventuell gebildeten Kriställchen so klein bleiben und so wenig wachsen können, daß Zerteilungen von demjenigen Homogenitätsgrade entstehen, welchen wir bei kolloidalen Lösungen fordern können, oder es ist die Gegenwart von Schutzkolloiden erforderlich, welche dem Anwachsen der Kriställchen außerordentlich entgegenwirkt, ebenso wie der Teilchenvereinigung.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß schon NÄGELI[2]) die Annahme gemacht hat, daß die pflanzlichen Fasern aus optisch wie räumlich anisotropen Molekülkomplexen, den Micellen, aufgebaut sind, also aus ultramikroskopischen Gebilden, die in ihren wesentlichen Eigenschaften mit kleinen, anisotropen Kriställchen übereinstimmen. Diese Micellen sind nach NÄGELI in den Fasern annähernd gleichsinnig orientiert und rufen dadurch die Doppelbrechung der Fasern hervor.

Auch H. AMBRONN[3]) hat in einigen Arbeiten mehrfach darauf hingewiesen, daß eine Reihe von Erscheinungen bei den Kolloiden (Doppelbrechung bei der Rotation von Gelatine, Gummilösung etc., oder bei der Dehnung von Gelatine, Kirschgummi etc., sowie Dichroismus von gefärbten Fasern und doppelbrechender Gelatine) erklärt werden können unter der Annahme von ultramikroskopischen Kristallen oder Micellen im Sinne der NÄGELIschen Hypothese. So zeigen die mit Goldsalzen gefärbten Fasern einen wundervollen

1) Man vergleiche Na_2SO_4 mit $CaSO_4$ und Calciumoxalat; die ausgesprochene Regel dient nur zur vorläufigen Orientierung, die Größe der Kristalle hängt ja von zahlreichen Umständen ab, ganz wesentlich sind dabei die Temperatur, die Konzentration der übersättigten Lösung, der Übersättigungsgrad etc. Aber auch Verunreinigungen und andere Einflüsse spielen eine große Rolle.

2) Eine kurze und übersichtliche Darstellung von NÄGELIs Anschauungen findet sich in NÄGELI und SCHWENDENTR, Das Mikroskop, 2. Aufl., Leipzig 1877.

3) H. AMBRONN, Ann. der Physik, 1888, Bd. XXXIV, p. 341; ib., 1889, Bd. XXXVIII, p. 160; Ber. d. D. Botan. Ges., 1889, Bd. VII, p. 103—114; Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., 7. Dez. 1896.

Dichroismus rot-grünblau, dessen Zustandekommen nach H. AMBRONN am einfachsten auf eine orientierte Anlagerung von anisotropen Goldkriställchen an die Micellen zurückzuführen ist. Es sprechen demnach zahlreiche Erscheinungen dafür, daß submikroskopische Kriställchen bei Kolloiden eine Rolle spielen können[1]).

Wie auch W. BILTZ hervorgehoben hat, ist die Bildung von übersättigten, kristalloiden Lösungen selbst bei praktisch unlöslichen Körpern häufiger, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt. Man wird daher bei Entstehung eines als Kristalloid praktisch unlöslichen Körpers zunächst vorübergehend die Bildung einer sehr stark übersättigten kristalloiden Lösung erwarten können. Derartige Lösungen sind aber sehr unbeständig. Wie sich in solchen übersättigten Lösungen Amikronen und Submikronen bilden können, ist schon Kap. XVI und XVII erörtert worden[2]).

Von OSTWALD ist die kleinste Menge eines festen Stoffes festgestellt worden, welche übersättigte Lösungen leichtlöslicher Körper noch zur Kristallisation zu bringen vermag. OSTWALD findet, daß die Grenze etwa bei 10^{-6} bis 10^{-9} mg liegt[3]). Bei schwerlöslichen Körpern dürfte sie viel tiefer liegen, wie Kap. XVI ausgeführt worden ist; haben ja die kleinsten, sichtbaren Goldsubmikronen schon eine über millionenmal kleinere Masse als die kleinsten Kriställchen, welche Übersättigung leichtlöslicher Körper auslösen. Noch viel kleiner aber sind die Amikronen, welche jenen als Wachstumszentren dienen[4]). (Kap. XVI).

---

1) Der Dichroismus könnte auch zurückgeführt werden auf Verschiedenheiten in den Abstände der Teilchen, also auf anisotrope Gitterstrukturen (AMBRONN, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., Bd. XLVIII, p. 622, 1896; F. BRAUN, Berl. Akad. Ber., 1904, p. 164; DRUDES Ann., Bd. XVI; KIRCHNER und ZSIGMONDY, DRUDES Ann., 1904, Bd. XV, p. 587). Wie mir Herr AMBRONN mitteilt, ist es ihm aber in neuester Zeit gelungen aus Gold- und Silbersalzen unter gewissen, sehr einfachen Bedingungen nadelförmige, sehr dünne mikroskopische Kristalle, oder auch zu Drusen vereinigte Blättchen herzustellen, die sowohl starke Doppelbrechung als auch denselben auffallenden Dichroismus zeigen, wie er bei den mit Gold- und Silbersalzen gefärbten Fasern auftritt. Dadurch gewinnt die oben erwähnte Anschauung AMBRONNS eine nicht unwesentliche Stütze.

2) Vergl. auch XIX, p. 161—163.

3) 10^{-9} bis 10^{-12} g. OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie, 2. Aufl., II, 2, p. 784.

4) Der Grund für diese enormen Größenunterschiede ist unter Zuhilfenahme der OSTWALDschen Betrachtungsweise leicht einzusehen. Nach OSTWALD haben wir zweierlei Arten von übersättigten Lösungen zu unterscheiden: labile und metastabile. In den ersteren tritt spontane Kristallisation ein, in den letzteren nicht; es muß die Übersättigung bei ihnen durch einen von außen hineingebrachten Keim ausgelöst werden. Die von OSTWALD bestimmte Grenze bezieht sich auf Lösungen, welche im metastabilen

Man wird die Bedingungen bei der Bildung des Kolloids so wählen können daß nur amikroskopische Teilchen entstehen (z. B. durch weitgehende Verdünnung des Reaktionsgemisches, oder durch Hinzufügen von Schutzkolloiden, welche das Wachstum beeinträchtigen), und dann eine kolloidale Lösung von hoher Homogenität erhalten; oder man wird die Bedingungen so wählen können, daß größere submikroskopische Kriställchen enstehen z. B. durch Anwendung höherer Konzentrationen und durch geeignete Wahl von Körpern größerer Kristallisationsgeschwindigkeit. In diesem Falle kann unter Umständen der Anschluß an die mechanischen Suspensionen erreicht werden. An derartigen Gebilden wird man am besten den Einfluß des Zerteilungsgrades auf die Eigenschaften eines Körpers studieren können; ein eingehendes Studium in dieser Richtung verspricht noch manche wertvolle Erkenntnis zutage zu fördern; hier ist bloß ein unvollständiger Anfang darin gemacht worden.

Nur nebenher kann erwähnt werden, daß Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches (welche ja im allgemeinen die kristalloide Löslichkeit schwer löslicher Körper und wohl auch die Kristallisationsgeschwindigkeit erhöht, Kap. XVI) die Wirkung hat, daß bei irreversiblen Hydrosolen größere Teilchen gebildet werden [1]). So scheiden sich bei der Reduktion von Gold- und Silberlösungen bei Siedehitze meist größere Teilchen aus als bei gewöhnlicher Temperatur. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, daß die lösliche Metatonerde und das Metaeisenoxyd, welche GRAHAM für allotrope Modifikationen der kolloidalen Tonerde gehalten hat, sich hauptsächlich durch die Größe der in ihnen enthaltenen Ultramikronen von den gewöhnlichen Hydrosolen dieser Körper unterscheiden. Dafür

---

Gebiet sich befinden; bei der Herstellung von schwerlöslichen Niederschlägen und von irreversiblen Hydrosolen haben wir es aber mit Vorgängen zu tun, die sich im labilen Gebiet abspielen.

Nun hängt die von OSTWALD ermittelte Grenze, wie er p. 757 mitteilt, von dem Grade der Übersättigung ab. Je größer die Übersättigung im metastabilen Gebiete ist, umso kleiner werden die Kristalle sein können, welche jene auslösen. Diese sehr wertvollen Betrachtungen lassen sich auf die vorliegenden Fälle anwenden. Es scheint mir, daß die erwähnte Grenze mit zunehmender Übersättigung der Lösung eines bestimmten Körpers sehr schnell in das Gebiet der kleineren Dimensionen verschoben wird.

1) Wird die Löslichkeit eines als Kristalloid praktisch unlöslichen Körpers erhöht, so sind nach oben ausgesprochener Regel die Bedingungen zum Anwachsen der Kriställchen günstiger, auch können eventuell größere Gebilde auf Kosten der kleineren sich vergrößern.

spricht nicht nur die Bildung der ersteren bei höherer Temperatur und das Verhalten dieser Körper, sondern auch bei Metaeisenoxyd die Farbe und das getrübte Aussehen. Beide Modifikationen würden interessante Objekte für ultramikroskopische Untersuchungen abgeben.

Ein wesentlich anderer Einfluß der Temperatur wurde bei der löslichen Stärke beobachtet. Diese — ein reversibles Kolloid — scheint bei Siedetemperatur eine kristalloide Lösung mit sehr hohem Molekulargewicht zu geben[1]). Eine 3prozentige, bei Kochhitze hergestellte Lösung zeigte im Ultraapparate auch nach dem Erkalten einen homogenen, polarisierten, von Amikronen herrührenden Lichtkegel. Wurde diese Lösung in einem ungeheizten Zimmer (bei ca 3—10° C) stehen gelassen, so wurde sie nach mehreren Tagen opalisierend und hatte sich in 3—4 Wochen in eine milchweiße, undurchsichtige Flüssigkeit verwandelt, die ganz dicht erfüllt war mit lebhaft glänzenden Teilchen von 50—100 $\mu\mu$[2]).

Durch Aufkochen konnte sofort wieder eine klare Lösung erhalten werden. Schon das lebhaft glänzende Aussehen der Teilchen im Ultraapparate spricht dafür, daß dieselben nicht eigentliche Hydrogelteilchen, sondern von Stärke massiv erfüllte Körnchen waren[3]). Der Vorgang dürfte vielleicht so zu erklären sein, daß bei Siedehitze eine ungesättigte, kristalloide Lösung gebildet wurde, die bei gewöhnlicher Temperatur weit übersättigt war[4]); spontane Bildung von Kristallisationszentren, sowie Anwachsen der Kriställchen erfolgte im Gegensatz zu dem entsprechenden Verhalten der Kristalloidlösungen außerordentlich langsam. Daneben haben sich wahrscheinlich noch Amikronen zu Gallerte vereinigt, auf deren Anwesenheit verschiedene Umstände schließen lassen.

Die Entstehung von Submikronen in Stärkelösung bei 3—10° C erinnert lebhaft an diejenige der Goldteilchen im Goldrubinglase (Kap. XVI), oder an die Vorgänge bei der Herstellung von kol-

1) Wegen der Größe der Moleküle würde ihr Allgemeinverhalten dem der kolloidalen Lösungen sich anschließen. Lobry de Bruyn berechnet die Lineardimension der Stärkemoleküle zu 5 $\mu\mu$ (Rec. des trav. chim. des P. B. 1900, Vol. XIX, p. 253).

2) Nach 1—2 Monaten war das Hydrosol in eine dünne Gallerte verwandelt; man sah nun ultramikroskopisch in der verdünnten Flüssigkeit, daß je 2—5 hellglänzende Teilchen oder mehr miteinander in auflösbaren Abständen vereinigt waren.

3) Oder auch Körnchen aus kleineren, aber massiv erfüllten Submikronen zusammengesetzt.

4) Lösliche Stärke quillt bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, löst sich aber nur in ganz unbeträchtlichen Mengen.

loidalem Schwefel oder Selen (Kap. XIX). In allen diesen Fällen kann man zunächst eine übersättigte kristalloide Lösung annehmen, in welcher die spontan gebildeten Amikronen zu Submikronen anwachsen. Während das Anwachsen bei geeigneter Temperatur in den 3 letzten Fällen sehr rasch erfolgt, z. T. wegen der Kleinheit der Kristalloidmoleküle, ihrer viel vollkommeneren Diffusion und wahrscheinlich wegen einer höheren, spezifischen Wachstumsgeschwindigkeit der Kriställchen, erfolgt das der löslichen Stärketeilchen außerordentlich langsam. Es kann auch angenommen werden, daß die Stärkelösung selbst Bestandteile enthält, die dem Wachstum entgegen wirken. Die Rückbildung des ursprünglichen, molekularen Zerteilungszustandes erfolgt im Falle der löslichen Stärke bei etwa 100^0 C, im Falle des Rubinglases bei Weißglut. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch verdünnte kolloidale Schwefel- oder Selenlösungen durch Erhitzen im geschlossenen Rohre vorübergehend wieder in kristalloide Lösungen verwandelt werden können.

Als bemerkenswerter Unterschied kann hervorgehoben werden, daß bei Stärke sowohl Submikronen wie Amikronen beträchtlich größer sind als die des Goldes oder Schwefels etc., vorausgesetzt, daß die Stärkemoleküle eine Lineardimension von 5 $\mu\mu$ besitzen, wie Lobry de Bruyn angenommen hat.

Es wurden hier mehrere Fälle in Betracht gezogen, bei denen das Anwachsen der Einzelteilchen unter der Annahme erklärt wurde, daß dieselben nach Art der Kristalle in einer kristalloiden Lösung sich vergrößern.

Wesentlich andere Verhältnisse werden aber eintreten, wenn das Größerwerden der Teilchen durch Zusammentreten der kleinsten Teilchen selbst erfolgt, wie bei der Koagulation. Viele irreversible Zustandsänderungen der Kolloide sind auf diesen Vorgang zurückzuführen. Je nach der Natur des zerteilten Körpers werden dabei die Teilchen zuweilen sehr innigen, zuweilen unvollkommeneren Zusammenschluß erleiden, wie bei der Besprechung der Hydrogele weiter unten ausgeführt werden wird.

Wie der Vorgang der Teilchenvereinigung die Farbe beeinflussen kann, ist Kap. XI mitgeteilt worden.

Hier sind nur zwei Arten von Zustandsänderungen in Hydrosolen besprochen worden: die eine betrachtet das Anwachsen kleiner, hypothetischer Kriställchen und führt zu massiv mit der Materie des zerteilten Körpers erfüllten Ultramikronen; die andere be-

trachtet die Teilchenvereinigung der Amikronen oder Submikronen selbst. Beide Arten müssen zu Hydrosolen mit gröberen Teilchen führen, die aber ihrer Beschaffenheit nach verschieden sein werden. So führt das Anwachsen der Goldteilchen nicht notwendig zu einer Farbenänderung, die Teilchen-Vereinigung aber immer, wenn die ursprüngliche Zerteilung rot gefärbt war. Vergl. Kap. XI und XVI.

Damit sind aber die Zustandsänderungen in Hydrosolen keineswegs erschöpft; ein weiteres Eingehen darauf würde aber zunächst wenig fruchtbringend sein.

2. Einige Worte über die Gelbildung.

Wir wollen noch kurz das Endresultat der Teilchenvereinigung betrachten, wie sie in den koagulierten Massen vorliegt. Dabei ergiebt sich unmittelbar die Notwendigkeit, die irreversiblen Hydrosole, welche in diesem Abschnitt allein in Betracht gezogen sind, je nach Beschaffenheit und Verhalten des Koagulums in zwei Arten einzuteilen.

Zwei Arten von irreversiblen Hydrosolen. Zu der ersten Art, die man vielleicht zweckmäßig als vollkommen irreversible Hydrosole bezeichnet, gehören die von fremden Kolloiden freien, kolloidalen Metalle; zu der zweiten Art dagegen die meisten kolloidalen Sulfide und viele kolloidale Oxyde, die unvollkommen irreversible Hydrosole genannt werden können.

Schon in Kap. XVIII wurde auf den Unterschied zwischen beiden Arten aufmerksam gemacht; er scheint bisher nicht genügend beachtet worden zu sein, oder aber er wurde bemerkt und unrichtig gedeutet, indem man irreversible Hydrosole der ersten Gruppe unsachgemäß zu den mechanischen Suspensionen zählte, von denen sie sich nicht nur durch den Grad ihrer Zerteilung, sondern auch durch die Art ihrer irreversiblen Zustandsänderungen unterscheiden[1]). (Kap. I und II).

---

1) Es gibt auch mechanische Suspensionen, welche beim Eintrocknen irreversible Zutandsänderungen erleiden; es sind dies aber nicht Aufschlämmungen von Pulvern unlöslicher Körper, sondern Aufschlämmungen von Hydrogelen. Die Zustandsänderungen dieser Suspensionen sind aber nicht — und darin liegt der wesentliche Unterschied — Änderungen der Beziehungen der aufgeschlämmten Hydrogelteilchen untereinander, sondern Änderungen des Hydrogels selbst. Sie sind genau derselben Art wie diejenigen, welche der unter Wasser liegende Gelklumpen unter den gleichen Bedingungen erleidet.

Unterschiede zwischen beiden Arten. Die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale zwischen irreversiblen Hydrosolen der ersten und der zweiten Art sind die folgenden:

Die irreversiblen Hydrosole der ersten Art erleiden bei der Koagulation eine viel weitergehende Lostrennung vom umgebenden Wasser; die Vereinigung der Ultramikronen ist eine viel innigere; die Koagulation wird meist von einem Farbenumschlag begleitet. Es erfolgt nicht die Bildung einer eigentlichen Gallerte, sondern die eines lockeren Pulvers oder eines Metallschwammes. Alle Mittel, den Niederschlag wieder unmittelbar in ein Hydrosol zu verwandeln, zu peptisieren, sind erfolglos. Um daraus eine kolloidale Lösung zu erhalten, muß zunächst ein Metallsalz gebildet und aus diesem von neuem das Metall reduziert werden; oder man muß es nach BREDIGS Verfahren im elektrischen Lichtbogen unter Wasser zerstäuben.

Die irreversiblen Hydrosole der zweiten Gruppe lassen sich leicht in hundert- bis tausendfach konzentrierterer Lösung herstellen wie die vollkommen irreversiblen; sind aber die Einzelteilchen einander genügend nahe gebracht (z. B. in 1—10prozentiger Lösung), so erfolgt selbständige Koagulation. In verdünnterer Lösung werden sie wie die der ersten Gruppe durch Spuren von Elektrolyten gefällt; sie zeigen aber hier schon eine größere Mannigfaltigkeit im Verhalten; spezifische Einflüsse machen sich geltend, und der Niederschlag hat noch vollkommen die Eigenschaften eines Hydrogels. Auf das Filter gebracht erscheint er meist durchscheinend gallertartig, ebenso wie das Hydrogel, welches durch spontane Koagulation entsteht. Das Wasser wird von ihm so fest zurückgehalten, daß eine vollkommene Entfernung im Exsiccator meist unmöglich ist. Vielfach wurden diese Niederschläge für Hydrate gehalten, aber VAN BEMMELEN hat gezeigt, daß diese Anschauung den Tatsachen nicht entspricht.

Solange der Niederschlag noch feucht ist, gelingt es leicht, ihn durch Elektrolyte bestimmter Art wieder in ein Hydrosol zu überführen, im Gegensatz zu den irreversiblen Hydrosolen der ersten Gruppe. Im lufttrocknen Zustande ist er aber meist nicht mehr zu peptisieren. Man erkennt sofort den Parallelismus zwischen beiden Arten der Zerteilung, aber auch die Unterschiede: Bei den Metallen tritt ein viel innigerer Zusammenschluß der Ultramikronen unter Wasser ein, und es wird sogleich bei der Koagulation nahezu der Endzustand erreicht, zu welchem man bei den unvollkommen irreversiblen Hydrosolen erst durch Eintrocknen gelangt.

Man kann ein anschauliches Bild der Verschiedenheiten zwischen diesen beiden Arten gewinnen, wenn man annimmt, daß das Wasser an der Oberfläche der Amikronen oder Submikronen der zweiten Art mit viel größerer Kraft festgehalten wird als von denjenigen der Metalle[1]). Im Hydrogel der zweiten Art sind die Einzelteilchen wahrscheinlich zunächst noch durch Wasserhüllen getrennt, sie ziehen einander aber an ebenso wie die Metallteilchen, wegen der größeren Entfernung jedoch mit verhältnismäßig geringer Kraft. Diese Anziehung bewirkt, wenn sonst kein Hindernis vorliegt, die Trennung des Hydrosols von der Hauptmenge des Wassers. Sobald die Teilchen aber elektrische Ladung erhalten (Peptisation durch Elektrolyte, Kap. XX, 1 b), können sie, weil sie noch nicht so innig vereint sind wie die Metallteilchen, wieder voneinander getrennt werden. Bei weiterer Wasserentziehung (zuweilen auch unter Wasser) verfestigt sich allmählich das Hydrogel; wegen der abnehmenden Teilchendistanzen beim Eintrocknen muß die Wirkung der Kohäsionskräfte rasch zunehmen. Sie werden offenbar nicht nur die Festigkeit des Gels erhöhen, sondern auch einer Trennung der Einzelteilchen durch Peptisation entgegenwirken. Dabei muß man sich den Vorgang nicht kontinuierlich durch die ganze Gelmasse erfolgend denken; er wird vielmehr an verschiedenen Stellen verschieden schnell verlaufen. Versucht man z. B. ein schwach getrocknetes Hydrogel zu peptisieren, so erhält man zuweilen ein getrübtes Hydrosol mit zahlreichen, submikroskopischen Teilchen. Über das Verhalten des Hydrogels beim Eintrocknen und über die Struktur desselben liegen sehr wertvolle Arbeiten vor von VAN BEMMELEN[2]), BÜTSCHLI und QUINCKE.

Bildung von Gallerten. Nach BÜTSCHLI[3]) und VAN BEMMELEN[4]) ist die Gelbildung als ein Entmischungsvorgang aufzu-

---

1) Ein ganz grober Vergleich möge nur zur Veranschaulichung dienen: während ein kräftiger Magnet sich mit einer dichten Hülle von Eisenfeilspähnen bekleidet, vermag ein sehr schwacher nur wenige festzuhalten. Von dem starken Magnet sind sie nur mit einiger Anstrengung zu entfernen, von dem schwachen dagegen leicht abzustreifen. Der kräftige Magnet würde den Amikronen der zweiten Art, der schwache denjenigen der ersten entsprechen, allerdings bloß in ihrem Verhalten gegenüber dem Wasser.

2) S. Anm. Kap. III, p. 61.

3) O. BÜTSCHLI, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma. Leipzig 1892; Untersuchungen über Strukturen. Leipzig 1898; Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten. Heidelberg 1900, p. 343; über den Bau quellbarer Körper. Göttingen 1896.

4) VAN BEMMELEN, Z. anorg. Chem. 1898, Bd. XVIII, p. 14—38.

fassen, wobei eine Scheidung in zwei Flüssigkeiten eintritt, von denen die eine im weiteren Verlauf erstarrt. Nach QUINCKE[1]) besteht an der Grenzfläche dieser von ihm als ölartige Flüssigkeit A bezeichneten, wasserärmeren Lösung gegen die wasserreichere Lösung B eine Oberflächenspannung.

Wenn man nach der oben gegebenen Vorstellung die Entmischung der Hydrosole als bedingt durch gegenseitige Anziehung der (mit Wasserhüllen umgebenen) Amikronen oder Submikronen ansieht, so wird es leicht verständlich, daß der Niederschlag zunächst die Eigenschaft einer Flüssigkeit hat (selbst wenn die Einzelteilchen fest sind) sowie, daß diese Flüssigkeit eine Oberflächenspannung gegen das umgebende Medium besitzt: Die flüssige Beschaffenheit würde zurückzuführen sein auf die leichte Verschiebbarkeit der Wasserhüllen gegen einander, die Oberflächenspannung auf die Anziehung, welche die Amikronen durch die Hüllen hindurch auf einander ausüben. Derartige Anziehungskräfte müssen die Oberfläche des Niederschlags zu verkleinern suchen, geradeso wie die gewöhnliche Oberflächenspannung zwischen kristalloiden Flüssigkeiten. Auch das Festwerden des Hydrogels unter Wasser oder an freier Luft kann man sich unter Mitwirkung der Anziehungskräfte erfolgend denken. Wie schon erwähnt, erfolgen Entmischung und Entwässerung nicht gleichmäßig durch die ganze Masse, sondern unter Auftreten sehr bedeutender Diskontinuitäten, die viel gröber sind als diejenigen der ursprünglichen kolloidalen Lösung; namentlich BÜTSCHLIs mikroskopische Arbeiten haben hier aufklärend gewirkt. BÜTSCHLI hat eine große Anzahl von Hydrogelen untersucht und fast überall feinwabige Mikrostruktur gefunden. Diese Struktur ist häufig sehr deutlich sichtbar. BÜTSCHLI fand z. B. durch Messung den Durchmesser (d) der Hohlräumchen in verschiedenen Kieselsäuregallerten und durch Rechnung die Wanddicke (m) derselben.

Tabelle 8.

bei	d	m[2])
Tabaschir	1,45 μ	0,152—0,187 μ
VAN BEMMELENS Kieselsäuregel	1,0 μ	0,27 μ
BÜTSCHLIs Kieselsäuregel . . .	1,5 μ	0,30 μ

1) QUINCKE, Drudes Ann. 1902, Bd. VII, p. 57, 631, 701; ebenda, 1903, Bd. IX, p. 1, 796, 969; ebenda, 1903, Bd. X, p. 478, 673; ebenda, 1903, Bd. XI, p. 54 und 449.

2) Die unter m angeführten Zahlen sind als obere Grenzen der Wandstärken anzusehen. S. BÜTSCHLI, Unters. üb. die Mikrostruktur künstl. und nat. Kieselsäuregallerten, p. 313

In einer sorgfältig bereiteten Lösung kolloidaler Kieselsäure konnte ich ultramikroskopisch in Übereinstimmung mit dem makroskopischen Befunde von PICTON und LINDER nur die schwache Andeutung eines Lichtkegels wahrnehmen; die Kieselsäure befindet sich also in Form von Amikronen in Lösung, über deren Größe sich nichts bestimmtes aussagen läßt; sie ist für die Sichtbarmachung der Einzelteilchen ein besonders ungeeignetes Objekt. Nimmt man aber an, daß ihre Teilchen kleiner sind als 0,005 μ oder 0,01 μ, eine Annahme, die sehr wahrscheinlich den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, so kann man ein Bild von den Verschiedenheiten der Inhomogenität in kolloidalen Lösungen einerseits, in Hydrogelen andrerseits gewinnen. Jedenfalls sind ihre bei intensivster Seitenbeleuchtung unsichtbaren Amikronen sehr viel kleiner als die Wände oder Hohlräume in den Kieselsäuregelen.

Welche bedeutende Rolle der Oberflächenspannung bei der Gestaltung des Gelgerüsts zukommt, ist von QUINCKE in einer Reihe inhaltsreicher Arbeiten dargelegt worden. „Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung bilden dünnflüssige, ölartige Lamellen Kugeln, Blasen, kugelförmige Schaumwände und unter Umständen ebene Schraubenflächen. Feste, dünne Lamellen rollen sich zu einem Hohlzylinder oder Hohlkegel zusammen. Lamellen aus sehr klebriger, ölartiger Flüssigkeit stehen zwischen beiden, verhalten sich ähnlich wie dünne feste Lamellen und rollen sich zu einem Hohlzylinder oder Hohlkegel zusammen, der dann allmählich wie ein flüssiger Schlauch in kugelförmige Blasen zerfällt, oder Anschwellungen und Einschnürungen bildet.“ (DRUDEs Ann. Bd. XI, p. 1035; (8).)

Auch unsichtbare Flüssigkeitsschichten von Blasen und Schaumwänden konnte QUINCKE vielfach nachweisen; er gibt 8 Methoden an, nach welchen dieser Nachweis geführt werden kann. (DRUDEs Ann. Bd. VII, p. 638.)

Die Oberflächenspannung spielt nach QUINCKE ferner eine Rolle bei der Bildung von Niederschlagsmembranen, Metallvegetationen und Sphärokristallen, bei der modernen Photographie, bei der Doppelbrechung der Gallerte und Kolloide.

Darauf kann hier nur hingewiesen werden, ebenso wie auf die hervorragenden Arbeiten VAN BEMMELENs[1]), welche das physikalisch-chemische Verhalten der Hydrogele betreffen, da die vor-

---

1) loc. cit.

liegende Arbeit im wesentlichen die irreversiblen, kolloidalen Lösungen behandelt.

Von Bedeutung für die Theorie der Hydrogele scheint mir der Umstand zu sein, daß man aus Hydrosolen der ersten Art, welche für sich allein keine eigentliche Gallerte geben, ein Hydrogel mit seinen charakteristischen Eigenschaften (Durchsichtigkeit, Quellbarkeit, Peptisationsvermögen [bei irreversiblen Kolloiden]) erhalten kann durch Hinzufügung geringer Mengen anderer Kolloide (vergl. „CASSIUSscher Purpur", etc. Kap. III, sowie Kap. XI). Es lassen sich also einem Hydrogel Teilchen, die seiner Natur fremd sind, einverleiben, derart, daß der fremde Bestandteil zuweilen die Hauptmenge ausmacht, ohne daß der Gelcharakter dadurch wesentlich geändert wird.

Es wurde in Kap. XVII und Kap. XX der Versuch gemacht, einige wesentliche, bei den irreversiblen Kolloiden anzutreffende Erscheinungen im Anschluß an bekannte, von anderen Forschern geäußerte Anschauungen einheitlich zusammenzufassen und zwar zunächst unter der Annahme, daß die Ultramikronen in den Hydrosolen aus derselben Substanz bestehen wie die in den daraus gewonnenen Hydrogelen[1]). Diese Annahme ist keineswegs neu, denn GRAHAM, VAN BEMMELEN, HARDY, BREDIG, BILLITZER u. A. nehmen im Grunde dasselbe an. Eine Stütze erhält diese Annahme durch die Tatsache, daß solche Submikronen, die an der Gelbildung beteiligt sind, wie z. B. Gold im CASSIUSschen Purpur ihre Beschaffenheit nicht verändern, wenn sie in ein Hydrogel und dann wieder in das Hydrosol übergeführt werden. Zweifellos werden sich mit der Zeit zahlreiche andere Beispiele daran angliedern.

Die zweite Annahme, welche sich zur Erklärung der Peptisation und Pektisation der irreversiblen Kolloide erforderlich macht, daß die Ultramikronen der Kolloide sich mit Ionen (ohne sich mit ihnen chemisch zu verbinden) vereinigen können, die ihnen die elektrischen Ladungen erteilen, ergibt sich ohne weiteres aus der Anwendung der insbesondere von NERNST vertretenen Anschauung — daß die Ionen selbstänige Molekülgattungen sind —

1) Die namentlich von JORDIS betonte Tatsache, daß irreversible Hydrosole in ihrer Gesamtmasse nicht die gleiche chemische Zusammensetzung haben wie die daraus gewonnenen Hydrogele, wird durch diese Ausführungen nicht berührt, nur unter einem anderen Gesichtspunkte erklärt. Auch stimme ich mit JORDIS darin überein, daß chemische Reaktionen in Fällen, wo sie zu erwarten sind, unbedingt berücksichtigt werden müssen.

auf die Resultate der HARDYschen Untersuchungen. Sie ist auch keineswegs mehr neu, denn schon BREDIG hat die elektrischen Ladungen der Kolloidteilchen zurückgeführt auf die Verschiedenheiten der spezifischen Teilungskoeffizienten der vorhandenen Ionen; und BILLITZER hat direkt ausgeführt, und durch Experimente begründet, daß die elektrische Ladung der Einzelteilchen auf eine Aufnahme oder Abgabe von Ionen zurückzuführen ist.

Die dritte Annahme, die erforderlich ist, um die Vorgänge der kolloidalen Auflösung, der Metallkoagulation, um das Vorhandensein von Oberflächenspannung an der Grenze von Gel und umgebender Flüssigkeit, und vor allem um zahlreiche Kolloidreaktionen einheitlich und anschaulich zu erklären, die Annahme von Anziehungskräften zwischen den Ultramikronen untereinander und zwischen ihnen und den Molekülen des sie umgebenden Mediums bietet ebenfalls nichts neues, da die Kapillaritätstheorie von LAPLACE molekulare Anziehungskräfte zwischen gleichartigen und verschiedenartigen Körpern annimmt und damit die große Mannigfaltigkeit der Kapillaritätserscheinungen zu erklären vermag. Bei Kolloiden wurden derartige Anziehungskräfte schon von GAY-LUSSAC, von GRAHAM (zur Erklärung der Pektisation), von NÄGELI, von BARUS und SCHNEIDER angenommen. Es ist das große Verdienst von DONNAN, auf die Anwendbarkeit der Fundamentalbegriffe der Kapillaritätstheorie auf die Vorgänge bei der kolloidalen Auflösung aufmerksam gemacht und es ermöglicht zu haben, daß eine große Anzahl von Erscheinungen auf einige Spezialannahmen über die in Betracht kommenden Kräfte zurückgeführt werden kann, ohne Hinzufügung neuer Hypothesen. Daß aber diese Kräfte von Fall zu Fall verschieden sein werden, ist schon daraus zu ersehen, daß die Kohäsion verschiedenartiger Körper sehr verschiedene Werte besitzt (VAN DER WAALS, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 2. Aufl., I, p. 175), und daß die Oberflächenspannung an der Grenze zweier Medien von der Natur derselben abhängig ist.

Von der Annahme von Anziehungskräften zwischen Kolloid und umgebendem Medium, welche DONNAN gemacht hat, zu der von Anziehungskräften zwischen verschiedenartigen Kolloidteilchen untereinander (welche neben der elektrischen Ladung an Kolloidreaktionen beteiligt sind) ist nur ein kleiner Schritt. Auch W. BILTZ ist zu ähnlichen Vorstellungen gekommen und hat denselben Ausdruck verliehen, indem er für die Ursache, welche den

Absorptionsvorgängen zugrunde liegt, den Namen „Zustandsaffinität“ vorgeschlagen hat.

Mit den oben erwähnten Ausführungen soll natürlich keine Theorie der Kolloide gegeben werden, denn die Lehre von den Kolloiden wird eine große, umfangreiche Wissenschaft werden, an deren Ausbau sich viele beteiligen müssen; erst wenn ein umfangreiches, aus gründlicher physikalisch-chemischer Experimentaluntersuchung hervorgegangenes Tatsachenmaterial systematisch geordnet vorliegt, wird die Theorie der Kolloide sich aus dem Stadium verallgemeinernder Betrachtung von Spezialfällen zu dem Range einer exakten Wissenschaft erheben können.

Zusammenfassung.

Den Ausgangspunkt zu vorliegender Studie bildete eine Fundamentalfrage der Kolloidalchemie, die Frage nämlich, ob die in den Hydrosolen durch den TYNDALLschen Versuch nachweisbare, polarisierte Lichtzerstreuung zu den wesentlichen Eigenschaften der Hydrosole gehört oder nicht.

Mit Hilfe der von SIEDENTOPF und mir ausgearbeiteten Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen konnte die Frage in einigen Fällen entschieden werden: Die diffuse Lichtzerstreuung hat sich bei den untersuchten Hydrosolen als wesentliches Merkmal erwiesen; sie rührt von denselben materiellen Teilchen her, welche jenen Flüssigkeiten ihre sonstigen bemerkenswerten Eigenschaften erteilen.

Die neu ausgebildeten Methoden der Sichtbarmachung und der Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen ermöglichten es, einen näheren Einblick zu gewinnen in Vorgänge und Verhältnisse bei kolloidalen Lösungen, welche bisher der direkten Beobachtung unzugänglich waren.

So wurde in einer Reihe von Versuchen die Teilchengröße in kolloidalen Metalllösungen festgestellt; es wurde gezeigt, daß die größten Teilchen in gröberen Hydrosolen eine Masse besitzen, die einer Lineardimension von annähernd 60—80 $\mu\mu$ entspricht (Kap. VIII, XVIII), daß aber sorgfältig bereitete Lösungen eine Inhomogenität aufweisen, die kaum wahrnehmbar und kaum von derjenigen vieler kristalloider Lösungen zu unterscheiden ist; ferner,

daß zahlreiche Zwischenstufen zwischen diesen extremen Fällen realisiert sind (Kap. VIII).

Es wurde gezeigt, daß die kleineren Metallteilchen in den Hydrosolen eine andauernde, äußerst lebhafte oszillatorische und translatorische Bewegung besitzen, die in mehrfacher Hinsicht von der typischen, BROWNschen Bewegung verschieden ist (Kap. IX).

Der schon in Gemeinschaft mit H. SIEDENTOPF ausgesprochene Satz, daß bei Metallzerteilungen (in Rubingläsern) zwischen Teilchengröße und Farbe kein erkennbarer Zusammenhang besteht, fand eine Bestätigung durch die Untersuchung der kolloidalen Goldlösungen (Kap. X).

In Gemeinschaft mit F. KIRCHNER konnte ein näherer Einblick in die Vorgänge, welche der Farbenänderung in Metallhydrosolen zugrunde liegen, gewonnen werden (Kap. XI).

Um einen vorläufigen Einblick zu gewinnen in die für die Bakteriologie wichtige Frage nach der relativen Größe der Poren in den gebräuchlichen Ton- etc. Filtern wurden einige dahinzielende Versuche ausgeführt (Kap. XIII).

Eigene Versuche und insbesondere die Versuche anderer Forscher (Kap. XIX) haben gezeigt, daß auch Einzelteilchen in vielen reversiblen Kolloiden und Farbstofflösungen der direkten Beobachtung zugänglich sind. Die dadurch gewonnene Möglichkeit, auch über die Teilchengrößen in denselben einen Aufschluß zu erhalten, ließ es wünschenswert erscheinen, die Teilchengrößen bei der Einteilung der Hydrosole zu berücksichtigen. Ein Versuch in dieser Richtung ist in Kap. II gemacht. In Kap. XIV werden einige experimentell bestimmte Teilchengrößen in Hydrosolen verglichen mit denjenigen in gewöhnlichen Suspensionen.

Da die vorliegende Arbeit vielfach bezug nimmt auf frühere, die irreversiblen Hydrosole betreffende Publikationen, so schien es angebracht, eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten hierher gehörigen Arbeiten in einem historischen Teil zu bringen, umsomehr, als Referate darüber nicht immer dem Standpunkt der Autoren genügend Rechnung getragen haben. Es erschien wünschenswert, den Inhalt der fundamentalen Arbeiten GRAHAMs über Kolloide jedermann, der sich dafür interessiert, leicht zugänglich zu machen. Im historischen Teile sind darum seine hierher gehörigen Veröffentlichungen ausführlich referiert und zum Teil wörtlich wiedergegeben.

Die nähere Beschäftigung mit der ultramikroskopischen Untersuchung von Flüssigkeiten hat den Verfasser mit mancherlei Tatsachen von allgemeinerem Interesse und mit einigen Vorsichtsmaßregeln, deren Einhalten erwünscht ist, bekannt gemacht; diese wurden in Kap. VI mitgeteilt.

Zahlreiche bei den Rubingläsern gemachte Beobachtungen haben ihre einfachste Deutung gefunden durch Anwendung der von TAMMANN gewonnenen Erfahrungen über spontane Kristallisation unterkühlter Schmelzen auf die Vorgänge bei Rubinglasbildung. Es wurde dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung von rotem Rubinglas zurückzuführen ist auf das Anwachsen von amikroskopischen Kriställchen in einer kristalloiden Lösung metallischen Goldes.

Es lag nahe, den auf diese Weise gewonnenen, vorläufigen Einblick in Vorgänge, die der direkten Beobachtung nur teilweise zugänglich sind, auch auf die Vorgänge bei der Bildung von Hydrosol und Hydrogel anzuwenden und zu prüfen, unter welchen Voraussetzungen sich die Annahme von ultramikroskopischen Kristallen mit anderen bei den Kolloiden beobachteten Tatsachen vereinigen ließe. Diese und einige andere, die Theorie der Kolloide betreffende Fragen fanden in Kap. XVII und XX eine kurze Besprechung.

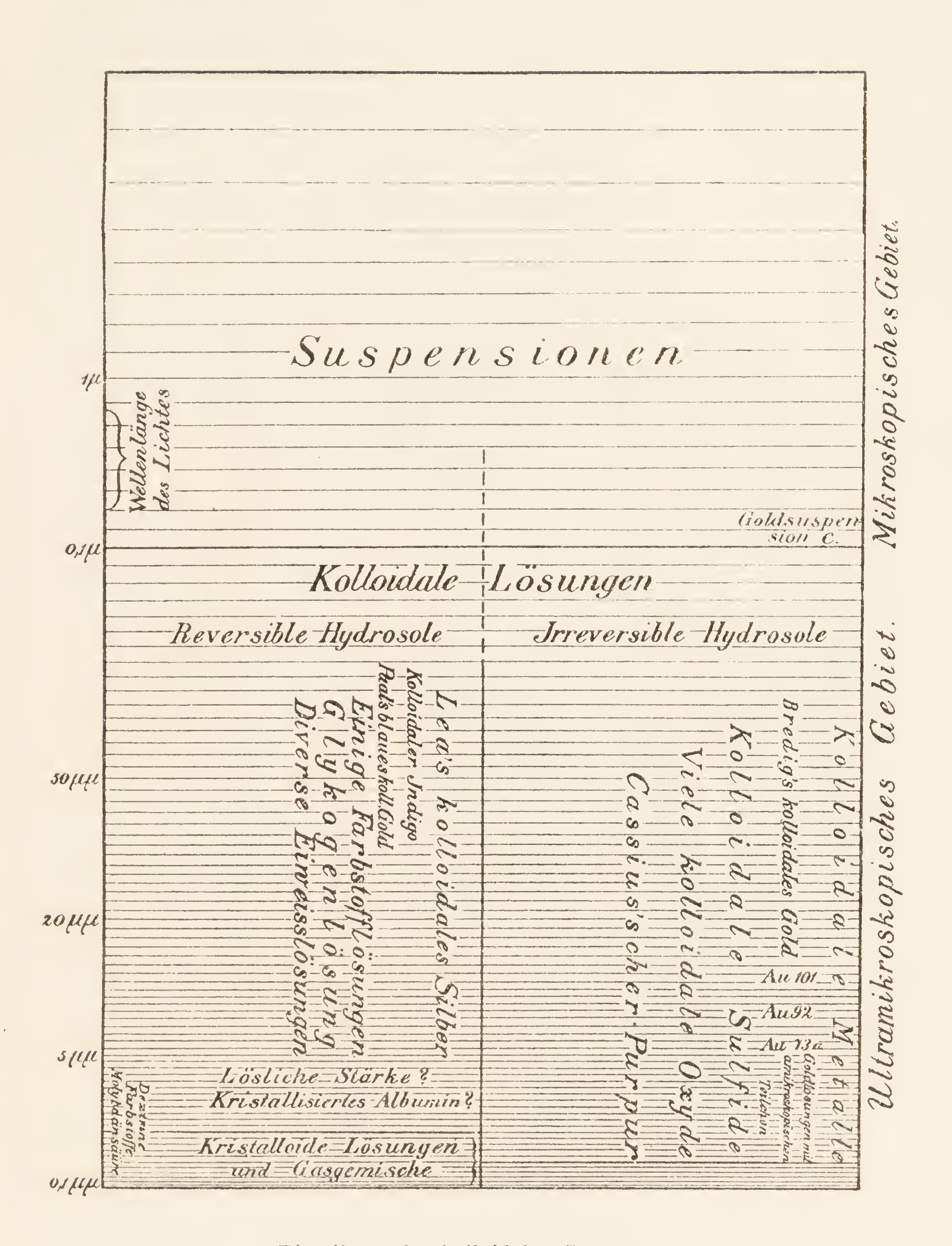
Die zahlreichen Methoden der Chemie, der physikalischen Chemie und der Physik, an welche sich neuerdings die Ultramikroskopie angegliedert hat, werden in geeigneter Kombination die Entscheidung über Einzelfragen ermöglichen, deren Beantwortung für den weiteren Ausbau der Lehre von den Kolloiden von Wichtigkeit ist. — Wenn die zuletzt genannte Methode auch übertriebene Hoffnungen welche zuweilen an sie geknüpft wurden, nicht erfüllen kann, so haben die bisherigen Erfolge doch gezeigt, daß sie eine wichtige Ergänzung der anderen Methoden bildet und einen Einblick gewährt in Verhältnisse, die bisher weder der direkten mikroskopischen Beobachtung noch auch den gebräuchlichen, physikalisch-chemischen Methoden zugänglich waren.



Druckfehlerberichtigung.

p. 8, Anm. 1, Zeile 2 lies: Leyden statt Leyrden.
p. 17, Zeile 11 lies: Teilchengröße statt Teilchen.
p. 21, Zeile 7 von unten lies: ersteren statt ersterén.
p. 49, Zeile 4 von unten lies: Hydrosole statt Hydrolose.
p. 51, Zeile 8 von unten lies: und statt &.
p. 65, Zeile 10 von oben lies: können statt kann.
p. 74, Anm. 4 lies: BARUS statt BERUS.
p. 78, Zeile 6 von unten lies: Lichtspalte statt Lichtspalten.
p. 92, Zeile 1 von oben lies: Anwesenheit statt Abwesenheit. Die Anführungszeichen in diesem Absatz entfallen.
p. 93, Absatz 3, Zeile 4 lies: Masse statt Maße.
p. 101, Kap. VIII, Zeile 3 lies: daß statt das.
p. 138, Zeile 4 von unten lies: diejenige statt diejenigen.
p. 144, Zeile 2 von oben lies: Inhomogenität statt Homogenität.
p. 149, Zeile 12 von oben lies: teilchen statt heiten.

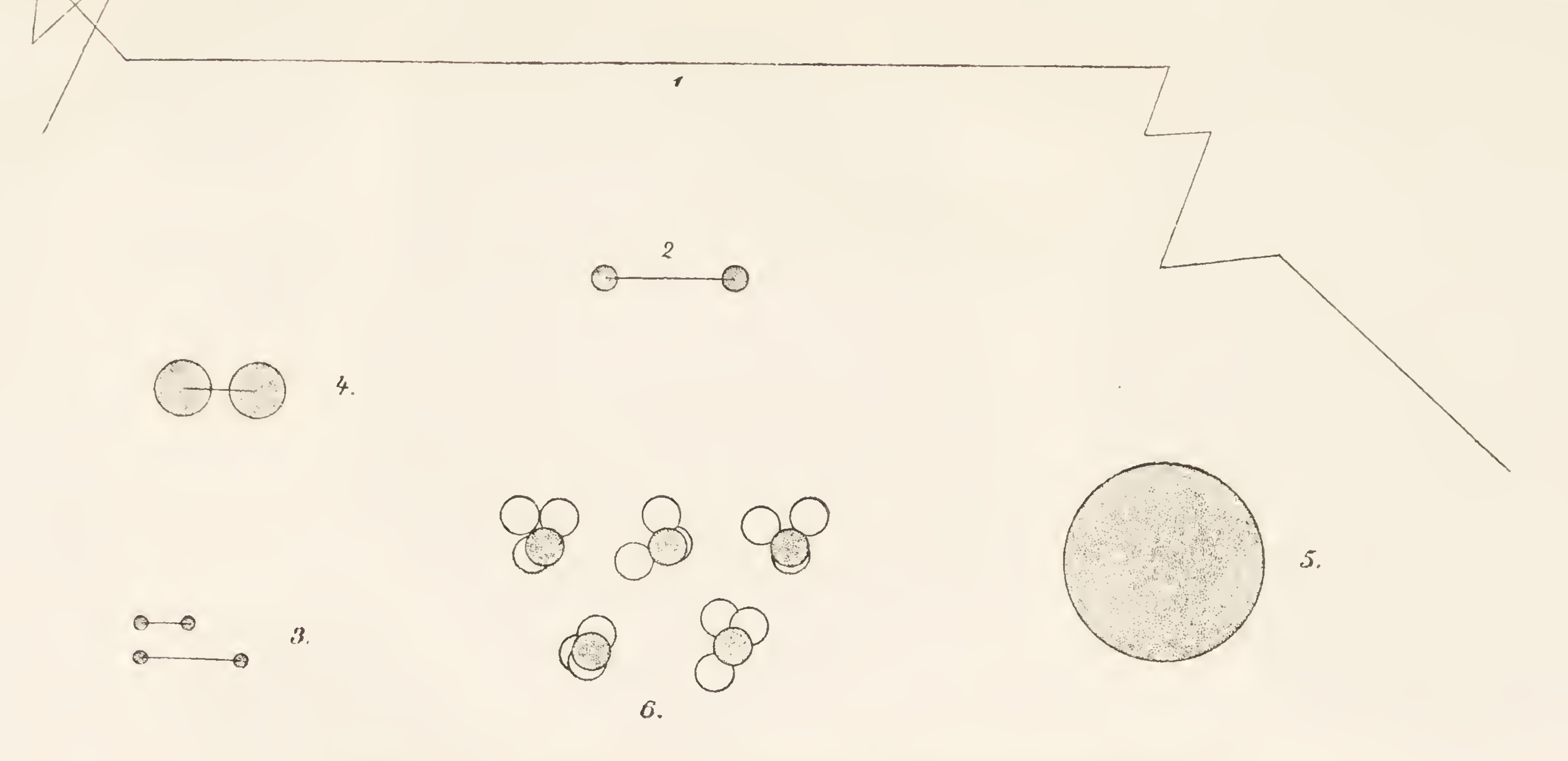
Ant. Kämpfe, Buchdruckerei, Jena.



Einteilung der kolloidalen Lösungen

nach der Größe der in ihnen enthaltenen Teilchen und nach ihrem Verhalten beim Eintrocknen.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.

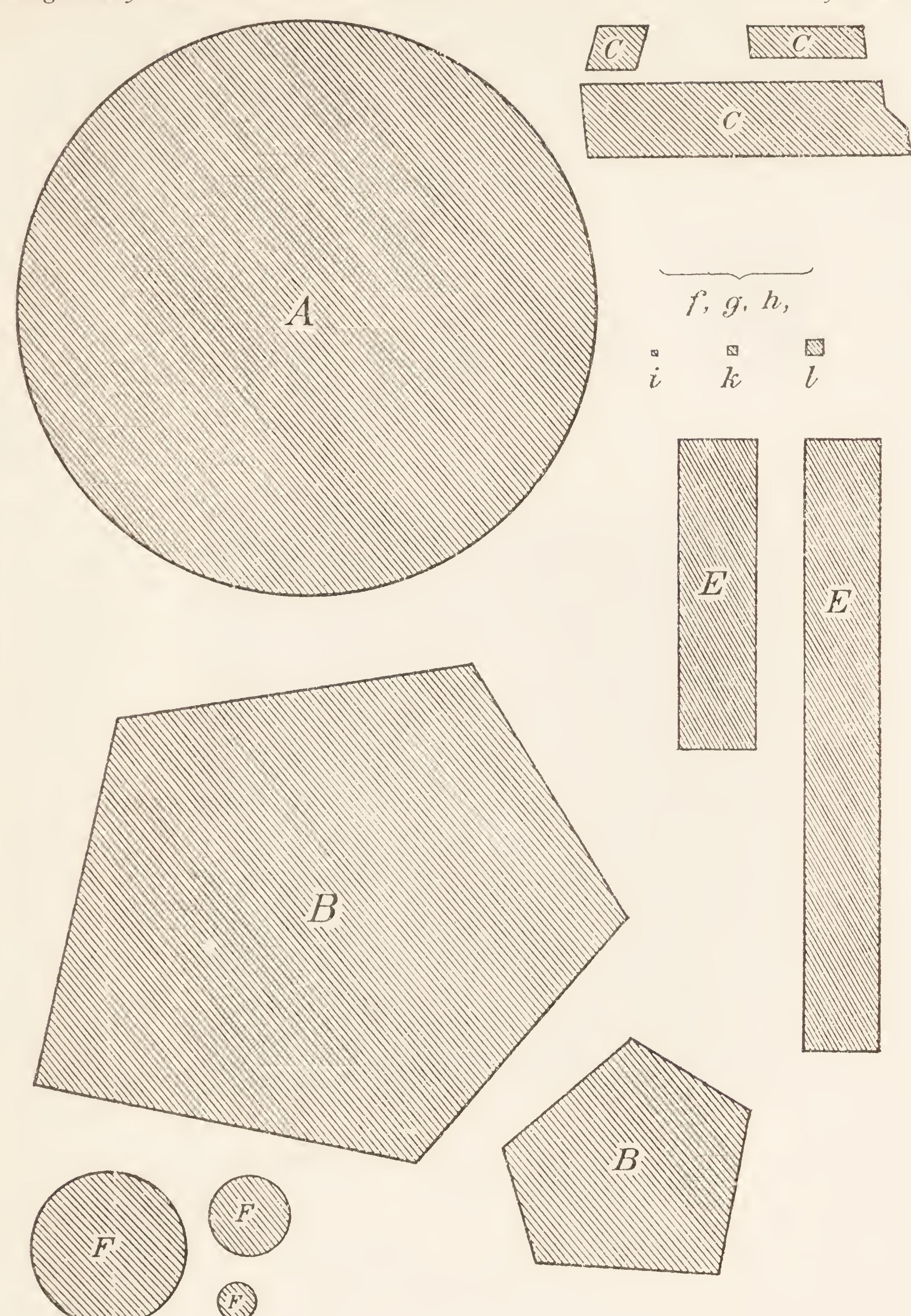


Bewegung von Teilchen verschiedener Größe und Beschaffenheit.

1. Goldteilchen von 0,01 μ Durchmesser.
2. Kügelchen von 0,5 μ Durchmesser.
3. Gummigutt-Teilchen.
4. Teilchen von ca. 1,1 μ Durchmesser.
5. Teilchen von 4 μ Durchmesser (ohne Bewegung).
6. Brownsche Molekularbewegung nach O. Lehmann (in willkürlichem Maßstabe).

Linearvergrößerung 1 : 5000.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.



Linearvergrößerung 1 : 10000.

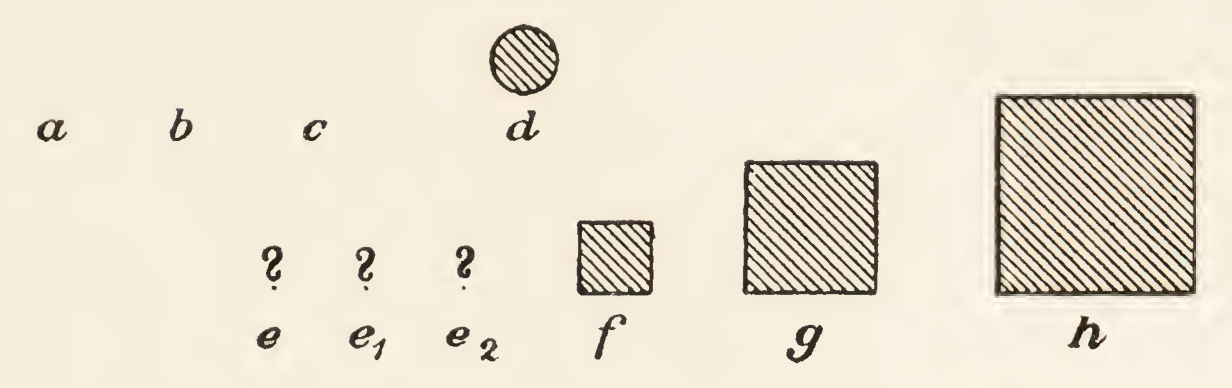
A Blutkörperchen im Blute des Menschen (Durchm. 7,5 μ, Dicke 1,6 μ).
B Bruchstücke von Stärkekörnern der Reisstärke (nach v. Höhnel[1]) 3—8 μ.
C Teilchen einer Koalinsuspension.
E Milzbrandbazillus[2]) (Länge 4—15 μ, Breite ca. 1 μ).
F Kugelbakterien (Durchm. ca. 0,5—1 μ, selten 2 μ).
f, *g*, *h* Teilchen der kolloidalen Goldlösungen Au73a, Au92, Au97 (0,006—0,015 μ).
i, *k*, *l* Teilchen absetzender Goldsuspensionen (0,075—0,2 μ).

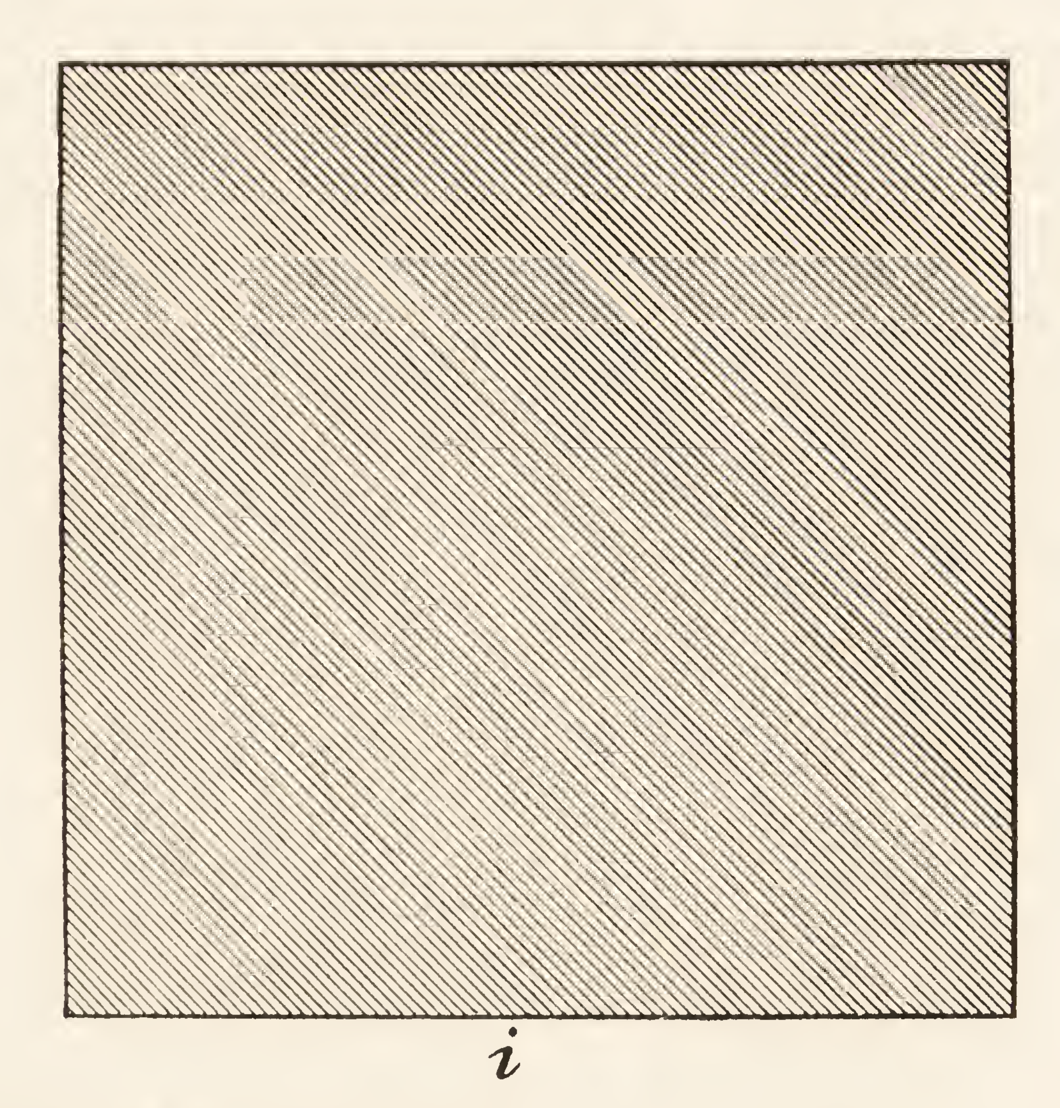
1) Die Stärke- und die Mahlprodukte, Kassel u. Berlin 1882. — 2) W. **Migula**, Die Bakterien, Leipzig 1903.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.



Vergrößerung 1:1000000.





a—d Hypothetische Molekulardimensionen.
a Wasserstoffmolekel Durchm. 0,1 $\mu\mu$ (O. E. Meyer).
b Alkoholmolekel „ 0,5 „
c Chloroformmolekel „ 0,8 „ (Jäger).
d Molekel der löslichen Stärke „ ca. 5 „ (Lobry de Bruyn).

e—h Goldteilchen in kolloidalen Goldlösungen.
e, e_1, e_2 „ „ AuP16 (so klein, daß ihre Größe nicht zu ermitteln ist).
f „ „ Au73a (ca. 6 $\mu\mu$).
g „ „ Au92 (ca. 10 „)
h „ „ Au97 (15 „)
i Teilchen der absetzenden Goldsuspension *a*.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.

